

TESE DE
DOUTORADO

ESTUDO POR RPE E ENDOR DE RADICAIS CO_2^- E
 CO^- EM HIDROXIAPATITAS, CARBO-APATITAS E
CARBONATOS DE CÁLCIO.

Delson Ubiratan da Silva Schramm

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

RIO DE JANEIRO, JULHO DE 1998

Agradecimentos

Ao Prof^o Alexandre Malta Rossi, do CBPF, pela sugestão do tema e orientação deste trabalho de tese.

Ao Prof^o Edgar Francisco Oliveira de Jesus, da COPPE-RJ, pelas irradiações no Instituto de Pesquisas do Exército – RJ.

Ao Prof^o George Bemski, do CBPF, pelos ensinamentos e pelas discussões em algumas fases deste trabalho, e ao Prof^o Nilton Alves Júnior, da CAT-CBPF, pelo auxílio nas impressões desta tese.

Aos Professores Romeo Abrão e Ademarlaudo França Barbosa, do CBPF, pelas medidas de difratometria de raios-X.

À Professora Vera Salim, do Núcleo de Catálise da COPPE/UFRJ, pelas medidas de TPD e IR e ao Professor Reinaldo Calixto, do Dept. de Química Analítica da PUC-RJ, pelas análises por ICP.

Ao Técnico Ronaldo pelas irradiações no acelerador do CBPF, ao Estagiário Wilson Henrique pelo suporte em informática e à Técnica Elena Mavroupolos pela preparação das amostras de hidroxiapatitas.

Aos Técnicos Henrique e Ivanildo, do Laboratório de Criogenia do CBPF, pelo fornecimento de Hélio e Nitrogênio líquidos para as medidas a baixa temperatura.

À minha família e aos meus amigos pelo apoio e estímulo durante todas as fases deste trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho de tese, estuda-se os radicais CO_2^- e CO^- produzidos pela radiação γ em carbonatos de cálcio de origem biológica, hidroxiapatitas sintetizadas em laboratório e hidroxiapatitas carbonatadas do tipo A e B. Através das técnicas espectroscópicas de RPE, ENDOR e General Triple, determina-se a estrutura dos sítios destes centros paramagnéticos e a sua orientação dentro da rede cristalina destes materiais. São analisadas as propriedades dinâmicas (vibração e rotação) dos radicais CO_2^- , bem como a influência das interações hiperfinas não-resolvidas, detectadas por ENDOR, no alargamento do espectro de RPE.

Em biocarbonatos, verifica-se que os radicais CO_2^- estão envolvidos por uma distribuição quase-esférica de moléculas de água, distantes dos radicais de 4.4 Å, 4.7 Å e 5.2 Å. Esta distribuição é a responsável pela isotropia do espectro de ENDOR destas espécies, na região dos prótons, frente à variação do campo magnético onde é realizada a medida de ENDOR. Estas moléculas de água constituem impurezas incorporadas à estrutura dos biocarbonatos durante a cristalização destes materiais. Simulações dos espectros de RPE mostraram que as interações superhiperfinas, com os prótons destas moléculas de água, possuem pouca influência (< 5%) sobre o seu alargamento. Medidas de ENDOR, com amostras irradiadas de hidroxiapatita não carbonatada, revelaram, através do princípio da seleção de orientações moleculares, que as espécies CO^- e HCO^- , identificadas nos espectros de RPE, estão localizadas no sítio **B** (sítio dos grupos PO_4^{3-}) da rede da apatita. Os espectros de ENDOR, destas espécies, mostram que estes centros interagem com prótons distantes de 4.2 Å e 7.6 Å, e com núcleos de fósforo distantes de 3.8 Å, 4.4 Å e 5.1 Å. Os prováveis precursores destes radicais são moléculas de CO_2 fortemente ligadas à superfície dos cristais.

Na carbo-apatita do tipo A, determina-se, por ENDOR, a localização precisa dos radicais CO_2^- no sítio **A** (sítio dos grupos OH^-) da rede cristalina. Os prótons mais próximos estão situados a mais de 3 Å do radical, enquanto que os núcleos de fósforo mais próximos estão localizados a 4.1 Å da espécie paramagnética. Na carbo-apatita do tipo B, verifica-se que os radicais CO_2^- , formados pela radiação nestes materiais, estão situados no sítio **B** da estrutura cristalina da amostra. Devido ao alto teor de carbonato presente nestas amostras e ao mecanismo de substituição dos grupos fosfatos pelos carbonatos, os prótons mais próximos

estão localizados a mais de 6 Å dos radicais. Ao mesmo tempo, os núcleos de fósforo mais próximos estão situados a 5.3 Å do centro paramagnético. Simulações dos espectros de RPE de amostras de carbo-apatita do tipo B, não aquecidas e aquecidas a 200°C, 400°C e 600°C por 3 h, mostraram também que estes espectros são mais complexos do que se supunha na literatura.

O estudo das propriedades vibracionais dos radicais CO_2^- indicam que este movimento pode ser descrito pelo modelo de Dreybrodt (1967). A frequência de vibração média destes radicais é de 1.7×10^{13} Hz. A rotação desordenada (“tumbling”) dos íons CO_2^- , formados pela radiação em carbonatos de cálcio e carbo-apatitas do tipo B, é melhor descrita por um modelo analítico de um radical girando num meio viscoso (modelo de Ayant et al.). Os valores dos tempos de correlação rotacionais para estes radicais variam de $\sim 10^{-11}$ s a $\sim 10^{-9}$ s, às temperaturas de 300 K a 200 K, respectivamente. Nas carbo-apatitas do tipo A, as espécies CO_2^- não são associadas a moléculas de água e executam rotações em torno de um eixo paralelo à direção O – O do radical. Estas rotações são descritas pelo modelo de Hughes e Soos, aplicável a radicais girando em estruturas cristalinas. As energias de ativação para a rotação destes radicais variam de 0.046 eV a 0.020 eV, para os intervalos de temperatura de 70 K a 260 K e de 260 K a 300 K, respectivamente. Um pequeno movimento (precessão) do eixo de rotação também foi observado acima de $T = 230$ K.

Abstract

In this work, one studies the CO_2^- and CO^- radicals produced by γ radiation in calcium carbonates of biological origin, synthetic hydroxyapatites, A- and B-type carbonated hydroxyapatites. One determines, by EPR, ENDOR and General Triple spectroscopies, the site structure of these paramagnetic centers and their orientations in the lattice of these materials. The dynamic properties (vibration and rotation) of the CO_2^- radicals are analysed, as well as the influence of the unresolved superhyperfine interactions, detected by ENDOR, on the line broadening of the EPR spectra.

In biocarbonates, one verifies that the CO_2^- radicals are involved by a quasi-spherical distribution of water molecules, located 4.4 Å, 4.7 Å and 5.2 Å away from the radicals. This distribution is responsible for the isotropy of the ^1H ENDOR spectra of these species, in relation to the change of the magnetic field where the ENDOR measurement is performed. These water molecules constitute impurities incorporated into the biocarbonate structure during their crystalization. EPR spectrum simulations showed that the superhyperfine interactions with protons from water molecules have little influence (< 5%) on the line broadening. ENDOR measurements, with irradiated non-carbonated hydroxyapatites, revealed, through the molecular orientation selection principle, that the CO^- and HCO^- species, identified in the EPR spectra, are located at the **B**-site (PO_4^{3-} site) in the apatite lattice. The ENDOR spectra of these species showed that these centers interact with protons distant 4.2 Å and 7.6 Å, and phosphorous nuclei distant 3.8 Å, 4.4 Å and 5.1 Å away from the radicals. The probable precursors of these radicals are CO_2 molecules strongly bonded to the crystal surface.

In the A-type carbonated apatite, one determines by ENDOR, the precise location of the CO_2^- radicals at the **A**-site (OH^- sites) in the crystal lattice. The closest protons are situated beyond 8 Å from the radical, whereas the nearest phosphorous nuclei are located at 4.1 Å from the paramagnetic species. In the B-type carbonated apatite, one verifies that the CO_2^- radicals, produced by radiation in these materials, are situated at the **B**-site in the sample structure. Due to the high amount of carbonate present in these samples and the substitution mechanism of phosphate groups by carbonates, the nearest protons are located beyond 6 Å from the radicals. At the same time, the closest phosphorous nuclei are situated at 5.3 Å from the paramagnetic

centers. Simulations of the 200°C, 400°C, 600°C annealed, and unheated B-type carbo-apatite EPR spectra showed that these spectra are more complex than supposed in the literature.

The study of the vibrational properties of the CO_2^- radicals indicates that this motion can be described by the Dreybrodt model. The average vibration frequency of the radicals is 1.7×10^{13} Hz. The tumbling of the CO_2^- ions, induced by radiation in calcium carbonates and B-type carbonated apatites, is better described by an analytical model of a radical rotating in a viscous medium (Ayant et al. model). The rotational correlation time values for these radicals vary from $\sim 10^{-11}$ s, at $T = 300$ K, to $\sim 10^{-9}$ s, at $T = 200$ K. In the A-type carbonated apatites, the CO_2^- species are not associated with water molecules and rotate about an axis parallel to the O – O direction of the radicals. These rotations are described by the Hughes and Soos model, applicable to radicals rotating in crystalline structures. The activation energies for the rotation of these radicals vary from 0.046 eV to 0.020 eV, for the temperature intervals from 70 K to 260 K and from 260 K to 300 K, respectively. A little motion (precession) of the rotation axis was also observed at temperatures above 230 K.

Índice

	Pág.
Agradecimentos	ii
Resumo	iii
Abstract	v
<u>Capítulo 1 - Introdução</u>	1
<u>Capítulo 2 - A Ressonância Magnética Dupla Eletrônica e Nuclear (ENDOR)</u>	4
2.1 - Conceitos e objetivos da espectroscopia ENDOR	4
2.2 – O Hamiltoniano de um sistema de spins eletrônico e nuclear	4
2.3 - O experimento de Feher e o princípio da técnica de ENDOR	10
2.4 – Descrição simplificada do experimento de ENDOR: ENDOR transiente	11
2.5 - ENDOR de estado estacionário	13
2.6 - A Ressonância Tripla Geral (General Triple)	15
2.7 - ENDOR em amostras policristalinas: princípio da seleção de orientações moleculares	18
2.7.1 - Sistemas com tensor-g axial	22
2.7.2 - Sistemas com tensor-g ortorrômbico	24
2.8 - Instrumentação para obtenção do sinal de ENDOR	24
<u>Capítulo 3 - Materiais e Métodos Experimentais</u>	26
3.1 - Materiais estudados	26
3.1.1 - As amostras de biocarbonatos	26

3.1.2 - As amostras de hidroxiapatitas	29
3.1.3 - As amostras de carbo-apatitas do tipo A	32
3.1.4 - As amostras de carbo-apatitas do tipo B	32
3.2 - Caracterização estrutural das hidroxiapatitas e carbo-apatitas	33
3.2.1 - Difractometria de Raios-X	33
3.2.2 - Análise Química Elementar	36
3.2.3 - Espectroscopia de Infravermelho	37
3.3 - Irradiação das amostras	38
3.3.1 - Irradiação com raios γ de um irradiador de ^{137}Cs	38
3.3.2 - Irradiação com raios γ produzidos por um acelerador de elétrons	38
3.4 - Medidas de RPE e ENDOR	38
3.5 - Simulações dos espectros de RPE e ENDOR	39
3.6 - Aquecimento isotérmico das amostras	39

Capítulo 4 - Estudo por RPE e ENDOR dos radicais CO_2^- em biocarbonatos de cálcio. 41

4.1 - Introdução	41
4.2 - O espectro de RPE dos radicais CO_2^- em biocarbonatos	42
4.3 - Estudo por ENDOR dos radicais CO_2^- em biocarbonatos	45
4.3.1 - Simulação do espectro de ENDOR da espécie CO_2^- com simetria ortorrômbica e largura de linha igual a 0,4 mT	51
4.4 - Simulação dos espectros de RPE das espécies CO_2^-	52
4.4.1 - Espectro do CO_2^- com linhas de RPE estreitas (largura de linha = 0,1 mT)	52
4.4.2 - Espectro do CO_2^- com linhas de RPE largas (largura de linha = 0,4 mT)	55
4.5 - Comportamento das espécies CO_2^- frente ao aquecimento isotérmico	59

Capítulo 5 - Estudo por RPE e ENDOR dos radicais CO_2^- e CO^- em hidroxiapatitas sintéticas e carbo-apatitas do tipo A e B

5.1 - Introdução	61
5.2 - Estudo por RPE e ENDOR dos radicais CO^- e H-CO^- na hidroxiapatita sintética	

não-carbonatada	62
5.2.1 - O espectro de RPE das espécies CO^- e H-CO^-	62
5.2.2 - Localização por ENDOR dos radicais CO^- e H-CO^- na estrutura da hidroxiapatita	65
5.2.2.1 - Interação com ^1H	66
5.2.2.2 - Interação com ^{31}P	70
5.2.3 - Sítios dos radicais CO^- e HCO^- na rede cristalina da hidroxiapatita	74
5.2.4 - Influência das interações superhiperfinas no espectro de RPE da espécie $^{12}\text{CO}^-$	79
5.3 - Estudo por RPE e ENDOR dos radicais CO_2^- na carbo-apatita do tipo A	81
5.3.1 - O espectro de RPE	81
5.3.2 - O espectro de ENDOR da espécie CO_2^- em hidroxiapatitas carbonatadas do tipo A	83
5.3.2.1 - Interação com ^1H	84
5.3.2.2 - Interação com ^{31}P	85
5.3.3 - Localização dos radicais CO_2^- na rede da carbo-apatita do tipo A	90
5.4 - Estudo por RPE e ENDOR dos radicais CO_2^- na carbo-apatita do tipo B	92
5.4.1 - O espectro de RPE	92
5.4.2 - O espectro de ENDOR da espécie CO_2^- em hidroxiapatitas carbonatadas do tipo B	99
5.4.2.1 - Interação com ^1H	100
5.4.2.2 - Interação com ^{31}P	100
5.4.3 - Localização dos radicais CO_2^- na rede da carbo-apatita do tipo B	106
 Capítulo 6 - As propriedades dinâmicas do radical CO_2^- em carbonatos de cálcio e hidroxiapatitas carbonatadas	 109
6.1 - Introdução	109
6.2 - Propriedades vibracionais do radical CO_2^-	111
6.2.1 - Dependência das interações hiperfinas com a temperatura:	

Modelo de Dreybrodt	111
6.2.2 - Variação da interação hiperfina com ^{13}C com a temperatura:	
espécie CO_2^- isotrópica	113
6.3 - Propriedades rotacionais do radical CO_2^-	116
6.3.1 - Dependência da largura de linha de RPE com a temperatura	
de um radical girando em um sítio da rede cristalina:	
Modelo de Hughes e Soos	116
6.3.1.1 - A aproximação secular	118
6.3.1.2 - O alargamento não-secular	119
6.3.2 - Dependência da largura de linha de RPE com a temperatura	
de um radical girando em um meio viscoso:	
Modelo de Ayant et al.	121
6.3.2.1 - Interpretação do termo Γ_0	122
6.3.2.2 - Interpretação do termo Γ_N	124
6.3.3 - Rotação do radical CO_2^- em carbonatos de cálcio e	
carbo-apatitas do tipo B: espécie CO_2^- com simetria isotrópica	127
6.3.4 - Rotação do radical CO_2^- na carbo-apatita do tipo A:	
espécie CO_2^- com simetria axial	135
Capítulo 7 - Conclusões Gerais	140
Bibliografia	146

Capítulo 1

Introdução

A hidroxiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, é o principal constituinte da parte mineral dos tecidos calcificados como ossos e dentes. Suas propriedades físico-químicas são fortemente influenciadas pela presença de impurezas tais como os íons carbonatos, o fluor, o cloro e metais [1, 2]. Os grupos carbonatos constituem os principais contaminantes na estrutura cristalina das bioapatitas (2% a 4%) e são os precursores da maioria das espécies paramagnéticas criadas pela radiação em hidroxiapatitas naturais e sintéticas (CO_2^- , CO_3^{3-} , CO^- , CO_3^- , O^-) [3 - 6]. Um grande número de técnicas espectroscópicas tem sido usadas para caracterizar os sítios dos grupos carbonatos nestes sistemas. Estes trabalhos têm como objetivos principais o entendimento do papel destes radicais nas mudanças de solubilidade da hidroxiapatita biológica e nos mecanismos da sua desmineralização [7 - 12].

Estudos sobre a adsorção de pequenas moléculas tais como CO_2 e CO na hidroxiapatita são de grande importância, pois contribuem para o conhecimento das propriedades superficiais deste material. Resultados recentes [13, 14] sugerem a existência de diversos sítios superficiais ativos (sítios de OH^- e/ou de P-OH), o que têm redundado em diferentes hipóteses sobre possíveis mecanismos de adsorção superficial destas moléculas na HAP. Caracterizar a estrutura dos sítios de moléculas de CO_2 e de íons carbonatos na HAP é, portanto, de vital importância para o esclarecimento do papel biológico destes radicais nas apatitas de tecidos calcificados, como também para as aplicações deste material como adsorvedor ambiental [15] e catalizador [16 - 19].

Nos últimos anos, um grande número de publicações tem sido realizadas sobre a identificação de defeitos criados por radiação ionizante (CO_2^- , CO_3^{3-} , CO_3^- e CO^-) em sítios de íons carbonatos nas hidroxiapatitas, carbo-hidroxiapatitas e carbonatos de cálcio. [4, 5, 20 - 27]. Alguns destes defeitos têm sido propostos como marcadores para a dosimetria de acidentes radiológicos, dosimetria de referência e para a datação arqueológica [28 - 30].

As informações sobre a estrutura local destes radicais têm sido obtidas principalmente pela espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) [4, 5, 21, 31 - 35]. Entretanto, através desta técnica, é somente possível se determinar a natureza do radical paramagnético e as interações do elétron desemparelhado com spins nucleares muito próximos. Estas limitações podem ser ultrapassadas através do uso da espectroscopia da Ressonância Magnética Dupla Eletrônica e Nuclear (ENDOR), que possibilita a detecção de interações hiperfinas não resolvidas no espectro de RPE provenientes de íons situados em sítios dos segundos e terceiros vizinhos do radical. Exemplo disto foi a localização, por ENDOR, de radicais como O^- , O_3^- e CO_3^{3-} , nas hidroxiapatitas carbonatadas do tipo B [36 - 38].

Dentre estes radicais citados anteriormente, é o CO_2^- que contribui para a maioria das espécies paramagnéticas presentes nos espectros de RPE de carbonatos de cálcio, hidroxiapatitas e carbo-apatitas [4, 5, 26, 27, 39]. Nos primeiros, estes radicais são formados a partir dos grupos carbonatos situados no interior da rede cristalina ou na sua superfície [27]. Nas carbo-apatitas, eles podem ser produzidos a partir de íons CO_3^{2-} , que substituem os grupos hidroxilas (OH^- ; sítio A) ou os íons fosfatos (PO_4^{3-} ; sítio B), ou a partir de moléculas de CO_2 adsorvidas na superfície dos microcristais [4, 5, 23, 34, 35].

Apesar dos inúmeros estudos de RPE já efetuados sobre estes radicais [23, 40 - 46], várias questões permanecem ainda não explicadas. Dentre elas pode-se citar a origem das diferentes espécies CO_2^- identificadas nos espectros de RPE, as variações nas larguras de linha do espectro de RPE destas espécies e a localização e vizinhanças dos radicais nas redes cristalinas dos biocarbonatos, das hidroxiapatitas e das carbo-apatitas.

Alguns autores, como McMillan e Marshall (1968) [47], Hughes e Soos (1970) [48] e Dattagupta e Blume (1974) [49], detectaram e estudaram por RPE o movimento de rotação dos radicais CO_2^- , em monocristais de calcita de origem mineral, através de mudanças na largura de linha do espectro de RPE em função da temperatura da amostra. O movimento destes radicais em biocarbonatos [46, 50] e sistemas apatíticos [51] foram também detectados mas não estudados com detalhe.

Neste trabalho de tese, estuda-se pelas espectroscopias de RPE e ENDOR os radicais paramagnéticos CO_2^- e CO^- produzidos pela radiação γ em carbonatos de cálcio de origem biológica (conchas de moluscos, corais e algas calcificadas), hidroxiapatitas e carbo-apatitas do tipo A e B, sintetizadas em laboratório. Os espectros de RPE são interpretados a partir de

medidas efetuadas em frequências de microondas de 9.5 e de 35 GHz, no intervalo de temperatura de 50 K a 300 K. Da análise das variações da largura da linha de RPE e dos parâmetros hiperfinos em função da temperatura, obtêm-se informações sobre as propriedades dinâmicas destes radicais tais como a rotação e a vibração.

O espectro de pó de ENDOR dos radicais CO_2^- e CO^- é interpretado a partir de experimentos envolvendo o método da seleção das orientações moleculares e com auxílio da espectroscopia de General Triple [52 - 57]. Determina-se as constantes de acoplamento hiperfino, associadas às interações do spin do elétron desemparelhado dos radicais com os spins nucleares da vizinhança, e se propõe uma estrutura para os sítios dos radicais nas redes cristalinas das carbo-apatitas, da hidroxiapatita não carbonatada e dos biocarbonatos. Através destas espectroscopias e das simulações dos espectros de RPE e ENDOR, determina-se a influência das interações hiperfinas não-resolvidas no alargamento de linha dos espectros de RPE destes radicais.

A descrição dos assuntos segue a seguinte ordem:

No capítulo 2, descreve-se os princípios básicos das espectroscopias de ENDOR e de Ressonância Tripla Geral (General Triple), bem como do princípio da seleção de orientações moleculares. É através deste princípio que se obtém informações sobre os radicais paramagnéticos em amostras policristalinas. Neste capítulo, também são fornecidos alguns aspectos da instrumentação para obtenção do sinal de ENDOR.

O capítulo 3 descreve as amostras estudadas, sua preparação, irradiação e as medidas de RPE e ENDOR.

No capítulo 4 são expostos os resultados experimentais referentes ao estudo por RPE, ENDOR e General Triple dos radicais CO_2^- formados pela radiação em carbonatos de cálcio de origem biológica.

O capítulo 5 trata do estudo por RPE, ENDOR e General Triple dos radicais CO_2^- e CO^- formados pela radiação em hidroxiapatitas não carbonatadas e carbo-apatitas do tipo A e B.

O capítulo 6 descreve a análise das propriedades dinâmicas dos radicais CO_2^- e sua influência sobre o espectro de RPE de carbo-apatitas do tipo A e B e carbonatos de cálcio.

Finalmente, no capítulo 7, expõe-se as conclusões gerais deste trabalho.

Capítulo 2

A Ressonância Magnética Dupla Eletrônica e Nuclear (ENDOR)

2.1 - Conceitos e objetivos da espectroscopia ENDOR.

Um dos importantes avanços nas técnicas de ressonância magnética foi a descoberta da ressonância magnética dupla. Como o nome sugere, nesta técnica excita-se uma transição ressonante de um sistema de spins enquanto monitora-se simultaneamente uma outra transição [58]. No caso da Ressonância Dupla Eletrônica e Nuclear (ENDOR), a ressonância do spin nuclear (RMN) é detectada através do seu efeito sobre as transições do spin eletrônico (RPE), observadas a partir da mudança de intensidade de uma linha de RPE saturada pelo campo de microondas [59]. Este método foi originalmente concebido e aplicado por Feher (1956) [60]. Os objetivos da Ressonância Dupla são vários e incluem a polarização nuclear, aumento de sensibilidade, simplificação e aumento da resolução de espectros complexos e principalmente determinação de constantes de acoplamento hiperfino.

2.2 – O Hamiltoniano de um sistema de spins eletrônico e nuclear.

Considera-se um sistema simples composto de um núcleo com spin $I = \frac{1}{2}$ acoplado a um elétron com spin $S = \frac{1}{2}$, sobre o qual aplica-se um campo magnético externo H_0 . O Hamiltoniano para este sistema pode ser escrito como

$$\tilde{\mathfrak{H}} = g_e \beta_e \vec{H}_0 \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} - g_n \beta_n \vec{H}_0 \cdot \vec{I} \quad (2.1)$$

onde o primeiro termo descreve a interação Zeeman eletrônica, o segundo a interação hiperfina entre o spin do elétron e o spin do núcleo e o terceiro termo corresponde à interação Zeeman

nuclear.

Assumindo-se a aproximação de campo forte ($g_e\beta_e H_0 \gg A$) [61], o Hamiltoniano dado por (2.1) torna-se:

$$\tilde{\mathfrak{H}} = g_e\beta_e H_0 S_z + A S_z I_z - g_n\beta_n H_0 I_z \quad (2.2)$$

e os autovalores de energia são dados por:

$$E = g_e\beta_e H_0 m_S + A m_I m_S - g_n\beta_n H_0 m_I \quad (2.3)$$

$$m_S = \pm 1/2, m_I = \pm 1/2.$$

Os autoestados são identificados por

$$|\Psi\rangle = |\varepsilon\mu\rangle \quad (2.4)$$

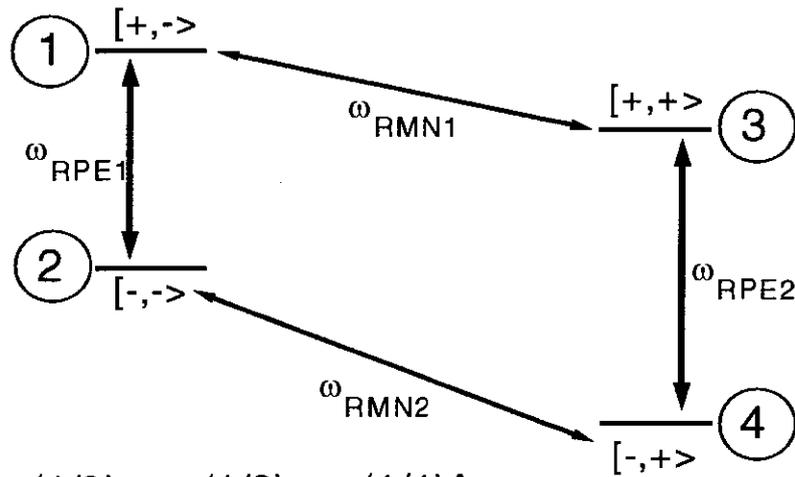
onde $\varepsilon = 2m_S$ e $\mu = 2m_I$. As regras de seleção para transições induzidas pelo campo eletromagnético aplicado são $\Delta m_S = \pm 1, \Delta m_I = 0$ (RPE) e $\Delta m_S = 0, \Delta m_I = \pm 1$ (RMN).

As frequências de ressonância correspondentes, ω_{RPE} e ω_{RMN} , são, respectivamente:

$$\omega_{RPE} = \frac{g_e\beta_e H_0 + A m_I}{(h / 2\pi)} \quad (2.5)$$

$$\omega_{RMN} = \frac{g_n\beta_n H_0 - A m_S}{(h / 2\pi)} \quad (2.6)$$

Pelas equações acima deduz-se que há quatro transições permitidas que são mostradas na **Fig. 2.1**. Os valores de $|A|$ e $(g_n\beta_n H_0)$ influenciam as posições relativas dos níveis de energia como mostrado na **Fig. 2.2**.



$$(1) E_1/h = (1/2)v_e + (1/2)v_n - (1/4)A$$

$$(2) E_2/h = - (1/2)v_e + (1/2)v_n + (1/4)A$$

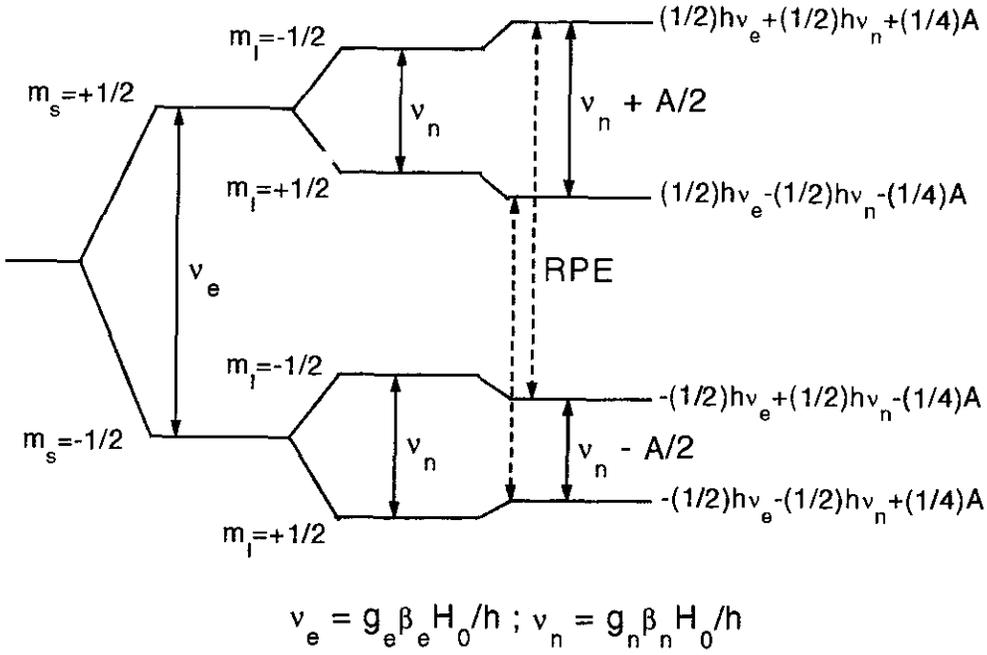
$$(3) E_3/h = (1/2)v_e - (1/2)v_n + (1/4)A$$

$$(4) E_4/h = - (1/2)v_e - (1/2)v_n - (1/4)A$$

$$\text{onde } v_e = g_e \beta_e H_0/h \text{ e } v_n = g_n \beta_n H_0/h$$

Fig. 2.1 - Transições permitidas de RPE e RMN em um sistema de spins com $S = I = 1/2$.

(a)



(b)

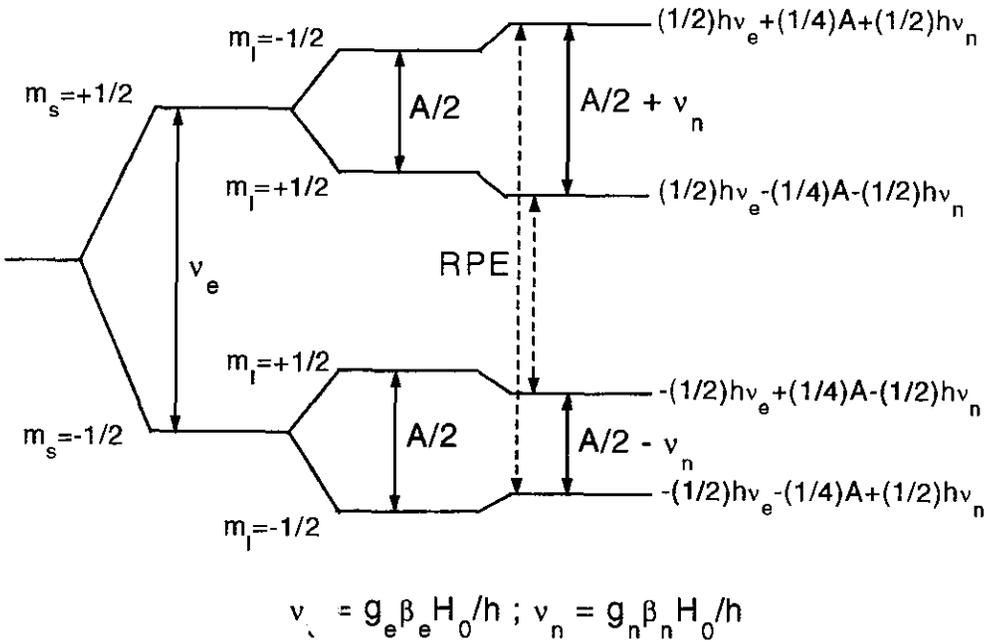


Fig. 2.2 - (a) Níveis de energia para o sistema $S = I = 1/2$: $v_n > A/2$ e $g_n > 0$. (b) Níveis de energia para o sistema $S = I = 1/2$: $v_n < A/2$ e $g_n > 0$.

Nas equações acima considerou-se a forma isotrópica do acoplamento entre o spin eletrônico e o nuclear que se constitui na expressão hiperfina de contato de Fermi, ou seja

$$\tilde{\mathfrak{K}}_{CF}(hf) = \frac{8\pi}{3} \vec{\mu}_e \cdot \vec{\mu}_n |\Psi(\vec{r})|^2 \quad (2.7)$$

e

$$A_{CF} = \frac{16\pi g_e \beta_e g_n \beta_n}{3h} |\Psi(\vec{r})|^2 \quad (2.8)$$

onde $\mu_e = (2\pi/h)g_e\beta_e\mathbf{S}$, $\mu_n = (2\pi/h)g_n\beta_n\mathbf{I}$ e $\psi(\mathbf{r})$ é a função de onda do elétron desemparelhado no núcleo. Contudo, a expressão mais geral do Hamiltoniano hiperfino inclui o acoplamento dipolar de natureza anisotrópica dado por

$$\tilde{\mathfrak{K}}_{dip}(hf) = \frac{1}{r^3} \left\{ \vec{\mu}_e \cdot \vec{\mu}_n - 3 \left[\frac{(\vec{\mu}_e \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_n \cdot \vec{r})}{r^2} \right] \right\} \quad (2.9)$$

e

$$A_{dip} = \frac{2\pi g_e \beta_e g_n \beta_n}{hr^3} (3\cos^2 \theta - 1) \quad [1^{\text{a}} \text{ ordem}] \quad (2.10)$$

onde \mathbf{r} é o vetor que une o dipolo eletrônico ao nuclear e θ é o ângulo entre o vetor \mathbf{r} e o vetor campo magnético aplicado \mathbf{H}_0 .

A solução do Hamiltoniano mais geral ainda resulta no diagrama de níveis de energia mostrado na **Fig. 2.1** enquanto $g_e\beta_e H_0 \gg |A_x|$, $|A_y|$ e $|A_z|$, onde A_x , A_y and A_z são as componentes principais do tensor hiperfino. No entanto, as funções de onda na aproximação de 1ª ordem não são mais dadas por

$$|\psi_i\rangle = |m_S m_I\rangle \quad (2.11)$$

e sim por combinações lineares destes estados

$$|\psi_i\rangle = \sum_{m_s, m_l} c_{i, m_s, m_l} |m_s m_l\rangle \quad (2.12)$$

Como ainda há somente quatro níveis de energia, a notação $|\epsilon\mu\rangle$ ainda possui validade para distingui-los. O uso da forma mais geral das autofunções dadas por (2.12) tem como consequência a possibilidade de ocorrência de transições de spin diferentes daquelas mostradas na **Fig. 2.1**, quando um campo magnético alternado é aplicado. À estas transições dá-se o nome de “transições proibidas”.

Na ausência de campos alternados aplicados, as populações dos níveis de energia do sistema de spin são dadas por fatores de Boltzmann quando o sistema está em equilíbrio térmico. O retorno de um sistema ao equilíbrio térmico (relaxação) pode ser considerado como resultante de transições induzidas pelo acoplamento deste sistema com um reservatório térmico (rede cristalina), no qual a probabilidade de transição termicamente induzida $W_{\epsilon\eta, \epsilon'\eta'}$ do estado $|\epsilon\eta\rangle$ ao estado $|\epsilon'\eta'\rangle$ está relacionada à taxa $W_{\epsilon'\eta', \epsilon\eta}$ por

$$\frac{W_{\epsilon\eta, \epsilon'\eta'}}{W_{\epsilon'\eta', \epsilon\eta}} = \frac{p_{\epsilon'\eta'}}{p_{\epsilon\eta}} \quad (2.13)$$

onde $p_{\epsilon\eta}$ é a probabilidade de ocupação do estado $|\epsilon\eta\rangle$ no equilíbrio térmico. Utilizando a relação de Boltzmann, a eq. (2.13) se torna

$$\frac{W_{\epsilon\eta, \epsilon'\eta'}}{W_{\epsilon'\eta', \epsilon\eta}} = \exp\left(\frac{E_{\epsilon\eta} - E_{\epsilon'\eta'}}{kT}\right) = B_{\epsilon\eta, \epsilon'\eta'} \quad (2.14)$$

Transformando-se a equação acima para uma notação mais compacta, tem-se

$$\frac{W_{ij}}{W_{ji}} = \exp\left(\frac{E_i - E_j}{kT}\right) = B_{ij} \quad (2.15)$$

onde $i \equiv \epsilon\eta$ e $j \equiv \epsilon'\eta'$.

2.3 - O experimento de Feher e o princípio da técnica de ENDOR.

Os princípios da ressonância dupla descritos acima foram utilizados por Feher (1959) [62] em seu estudo da ressonância do spin de elétrons ligados a átomos doadores em cristais de silício. No sistema estudado por Feher, 5% dos núcleos de silício possuem momento magnético nuclear (isótopo Si^{29} com spin $1/2$). Como consequência do grande raio das órbitas eletrônicas, o spin do elétron se acopla magneticamente a muitos núcleos de Si^{29} situados em diferentes sítios da rede cristalina dando origem a muitos campos hiperfinos.

A situação acima pode ser descrita considerando-se o Hamiltoniano de um elétron interagindo com N spins de núcleos de Si^{29} , ou seja:

$$\tilde{\mathfrak{H}} = g_e \beta_e \vec{H}_0 \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \sum_{i=1}^N \tilde{A}_i \cdot \vec{I}_i - \sum_{i=1}^N g_n \beta_n \vec{H}_0 \cdot \vec{I}_i \quad (2.16)$$

onde A_i é o acoplamento hiperfino do i-ésimo núcleo. Os valores de A_i são determinados pela localização cristalográfica do i-ésimo núcleo relativo ao átomo doador. A solução é uma generalização da eq. (2.3), usando N números quânticos m_i , os autovalores de L_{zi} ,

$$E = g_e \beta_e H_0 m_S + \sum_{i=1}^N A_i m_i m_S - \sum_{i=1}^N g_n \beta_n H_0 m_i \quad (2.17)$$

A ressonância do spin eletrônico ocorre quando $\Delta m_S = \pm 1$, $\Delta m_i = 0$ para todo i. A frequência de ressonância será:

$$\omega_e = \frac{g_e \beta_e H_0 + \sum_{i=1}^N A_i m_i}{(h / 2\pi)} \quad (2.18)$$

Como há muitos valores possíveis de A_i , e como cada m_i pode ser $+1/2$ ou $-1/2$, a eq. (2.18) indica que a frequência de ressonância de RPE é formada pela contribuição de muitos termos

hiperfinos (interações hiperfinas não resolvidas).

Feher percebeu que cada núcleo de Si^{29} sofre a ação do campo hiperfino de somente um elétron. Portanto, as ressonâncias dos spins nucleares são estreitas e cada sítio de Si^{29} resulta em duas transições ressonantes, conforme o campo hiperfino do elétron esteja orientado paralela ou antiparalelamente ao campo magnético aplicado, ou seja

$$\omega_{ni} = \frac{g_{ni}\beta_{ni}H_0 - A_i m_S}{(h / 2\pi)} \quad (2.19)$$

As frequências de transição nuclear dos núcleos de Si^{29} localizados em cada sítio cristalográfico em relação ao átomo doador produzem um par distinto de linhas. Através da técnica experimental de ENDOR, concebida em 1956, Feher conseguiu detectar ressonâncias correspondentes às interações hiperfinas não resolvidas atribuídas a interação do elétron com núcleos de Si^{29} em diferentes sítios. O experimento de Feher demonstrou portanto um grande potencial da técnica de ressonância magnética dupla e ampliou as aplicações da RPE.

2.4 – Descrição simplificada do experimento de ENDOR: ENDOR transiente.

Para descrever o fenômeno de ENDOR, analisa-se o diagrama de níveis de energia com suas respectivas populações para um sistema de spin com $S = \frac{1}{2}$ e $I = \frac{1}{2}$ (**Fig. 2.3**). Inicialmente, considera-se os 4 níveis em equilíbrio térmico entre si, implicando, desta forma, na existência de processos de relaxação spin-rede. Todos os processos de relaxação, com exceção de $W_{1e} = (2T_{1e})^{-1}$ (relaxação spin eletrônico-rede), foram desprezados. Em temperaturas acima de alguns Kelvins, o fator de Boltzman eletrônico pode ser expandido da seguinte forma:

$$\frac{N_4}{N_1} = \exp\left(-\frac{g_e\beta_e H_0}{kT}\right) \cong 1 - \frac{g_e\beta_e H_0}{kT} \quad (2.20)$$

A diferença de população entre os níveis nucleares 3 e 4 e entre 1 e 2 (**Fig. 2.3**) pode

ser desprezada porque estas diferenças são da ordem de $g_n\beta_n H_0/kT$, que é aproximadamente 10^{-3} vezes a diferença de população entre os níveis eletrônicos. Fazendo-se $\epsilon = g_e\beta_e H_0/kT$, as populações iniciais dos níveis de energia são mostradas na **Fig. 2.3a**. Induzindo-se transições de RPE entre os níveis 1 e 4 com potência de microondas suficientemente baixa para evitar saturação, estas populações de equilíbrio térmico serão mantidas pela relaxação spin eletrônico-rede. Contudo, aumentando-se a potência de microondas de modo que a taxa de absorção induzida se torne comparável à taxa de relaxação do spin do elétron, a transição de RPE será saturada e as populações relativas dos dois níveis envolvidos serão igualadas, como mostra a **Fig. 2.3b**. Nesta situação o sinal de RPE atinge a condição de saturação.

Finalmente, aplica-se uma radiofrequência nuclear (RF) entre os níveis 3 e 4 como é mostrado na **Fig. 2.3c**. Como foi assumido que a taxa de relaxação spin nuclear-rede é efetivamente nula, o campo RF saturará esta transição e igualará as populações destes estados. O resultado é a produção de uma nova diferença de população entre os níveis 1 e 4 correspondentes à transição de RPE. Portanto, a aplicação de RF parcialmente desatura o sinal de RPE fazendo com que o mesmo aumente de intensidade. Este aumento no sinal de RPE é registrado e constitui no sinal de ENDOR. Se a frequência nuclear fosse aplicada entre os níveis 1 e 2, o sinal de RPE seria também desaturado e um segundo sinal de ENDOR seria observado. A desaturação parcial do sinal de RPE pelo campo RF pode ser considerado como um aumento na taxa de relaxação W_{1e} efetiva [59].

No exemplo mostrado na **Fig. 2.3** obteria-se apenas o chamado sinal de ENDOR transiente. Isto é porque, na presença de um campo de microondas e de um campo RF saturantes, os três níveis de energia envolvidos eventualmente se tornariam todos igualmente populados com uma população menor que a do nível 2 por uma diferença de ϵ , e novamente não haveria sinal de RPE como na **Fig. 2.3d**. Este sinal de ENDOR transiente decai com o tempo de relaxação spin do elétron-rede (T_{1e}). A descrição acima do efeito ENDOR foi usada no primeiro experimento de ENDOR realizado por Feher [60].

caso de relaxação cruzada).

Este caso é ilustrado na **Fig. 2.4**, onde as setas sólidas simbolizam as transições dos spins eletrônico e nuclear induzidas por radiação, enquanto que as setas tracejadas caracterizam as taxas de relaxação spin-rede para o elétron (W_{1e}) e para o núcleo (W_{1n}) e os processos de relaxação cruzada (W_{x1} e W_{x2}). Nestes dois últimos processos, as transições de relaxação dos spins eletrônico e nuclear ocorrem simultaneamente. Uma forma comum de relaxação cruzada é a chamada relaxação dipolar elétron-núcleo, geralmente observada quando há interação hiperfina dipolar com prótons. Desta forma, a obtenção de um sinal de ENDOR estacionário pode ser explicada pela presença de um mecanismo que envolve uma mudança induzida por RMN no tempo de relaxação efetivo spin eletrônico-rede ($T_{1e}^{ef} = 1/2 W_{1e}^{ef}$).

Num experimento de ENDOR estacionário, uma transição de RPE (ν_{RPEI} , **Fig. 2.4**) é irradiada continuamente com uma intensidade alta o suficiente para que a relaxação spin-rede não possa mais competir com a taxa de transição induzida. Isto resulta na perturbação da distribuição de equilíbrio térmico de Boltzman, ou seja, a diferença de população entre os dois níveis se torna menor fazendo com que a transição seja parcialmente saturada. Qualquer mudança subsequente na intensidade do sinal de RPE dependerá da taxa de transição induzida pelo campo de microondas competindo com todos os outros processos que contribuem para a relaxação efetiva do spin eletrônico entre os dois níveis envolvidos. Esta taxa de relaxação efetiva é composta pela relaxação do spin do elétron W_{e1} entre os níveis 1 e 2 e o processo de “encurtamento de caminho” (“bypass”) $1 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 2$, envolvendo uma relaxação do spin nuclear W_n do nível 1 para o nível 3 (W_{n1}), uma relaxação do spin do elétron W_{e2} de 3 para 4, e finalmente uma relaxação nuclear de 4 para 2 (W_{n2}). Outros processos “de encurtamento de caminho” envolvem as taxas de relaxação cruzadas W_{x1} e W_{x2} juntamente com W_n (**Fig. 2.4**). A taxa de relaxação efetiva entre os níveis 1 e 2 descrita acima pode ser incrementada a partir da aplicação de um forte campo de RF ressonando com as transições dos spins nucleares, em competição com W_n ($1 \rightarrow 3$ ou $2 \rightarrow 4$). Isto causa uma maior eficiência da relaxação $1 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 2$, aumentando a taxa de relaxação spin-rede efetiva e, portanto, levando a desaturação da transição de RPE juntamente com um aumento da intensidade do sinal de RPE. É exatamente este efeito que é detectado no experimento de ENDOR [63].

Desta forma, os resultados da discussão apresentados até agora claramente mostram que a magnitude do efeito ENDOR depende criticamente das intensidades relativas das taxas

W_e , W_n , W_{x1} e W_{x2} . Se os processos W_x forem desprezados, o melhor sinal de ENDOR é obtido quando W_e e W_n são comparáveis em intensidade, porque nestas condições não haverá “interrupções” no caminho efetivo da relaxação do spin eletrônico [63].

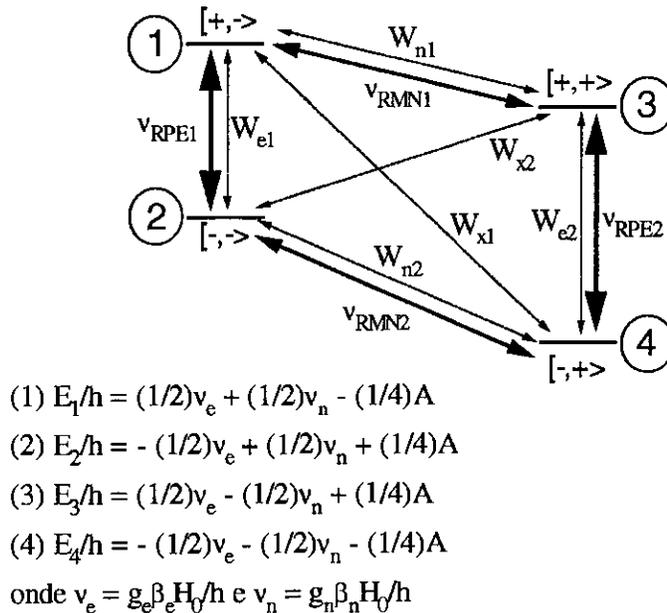


Fig. 2.4 - Diagrama de níveis de energia, na aproximação de campo magnético alto, para a interação magnética de um elétron desemparelhado ($S = 1/2$) com um núcleo de $I = 1/2$ e para $\nu_n > |A/2|$. As setas sólidas representam transições de RPE e RMN induzidas, respectivamente; as setas tracejadas representam as taxas de relaxação.

2.6 - Ressonância Tripla Geral (General Triple).

A técnica de Ressonância Tripla Geral, introduzida por Biehl, Plato e Möbius, constitui num método simples e inequívoco para a determinação das constantes hiperfinas e dos seus sinais relativos [57]. O objetivo principal desta técnica é fornecer um método auxiliar para a interpretação do espectro de ENDOR. O experimento de Ressonância Tripla Geral se caracteriza pela redistribuição de intensidades das linhas de ENDOR tornando, desta forma,

possível a atribuição de linhas hiperfinas a um determinado grupo de núcleos equivalentes. Esta mudança de intensidades é obtida através do bombeamento de uma transição de RMN com uma radio-frequência saturante fixa enquanto um campo RF variável varre todo o intervalo de ressonâncias de spin nuclear. No caso descrito anteriormente, $S=1/2$ e $I=1/2$, a frequência de bombeamento produz a mudança de intensidades entre as componentes hiperfinas de baixa ($m_I=+1/2$) e alta frequência ($m_I=-1/2$) comparadas com as intensidades das demais linhas do espectro de ENDOR, ou seja, a linha de ENDOR bombeada diminui de intensidade enquanto a outra aumenta na mesma proporção.

Um experimento de Ressonância Tripla Geral pode ser entendido considerando-se um processo semelhante ao descrito na seção anterior e a **Fig. 2.4**. Bombeando-se, por exemplo, a transição de RMN entre os níveis de energia 1 e 3 (ν_{RMN1}), esta mesma transição será saturada e a taxa de relaxação correspondente W_{n1} não mais participará da taxa de relaxação spin eletrônico-rede efetiva (eq. 2.21), fazendo com que a linha de ENDOR bombeada diminua de intensidade. Por outro lado, a taxa de relaxação W_{n2} será incrementada tornando-se mais efetiva no processo “bypass” (ver seção 2.5), produzindo, desta forma, um aumento de intensidade na segunda linha de ENDOR correspondente à transição de RMN (ν_{RMN2}). Um exemplo de experimento de ressonância tripla geral pode ser ilustrado na **Fig. 2.5**.

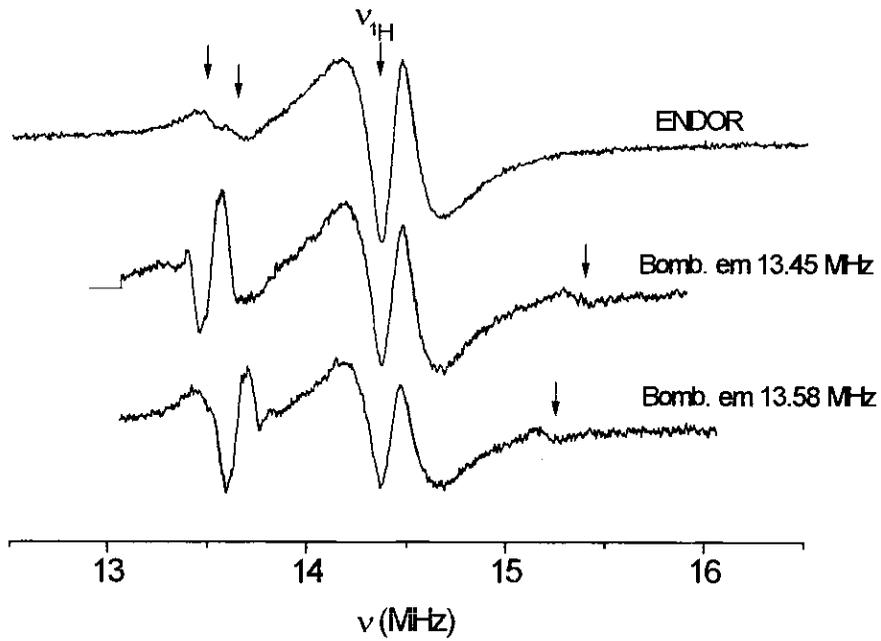


Fig. 2.5 - Espectros de ENDOR e Ressonância Tripla Geral (General Triple) de uma amostra de carbonato de cálcio, obtidos a $T = 40$ K, na região de frequência dos prótons. As linhas com fase invertida nas regiões de bombeamento são artefatos.

2.7 - ENDOR em amostras policristalinas: princípio da seleção de orientações moleculares.

Em sistemas policristalinos os monocristais são orientados aleatoriamente na amostra. Como resultado, os eixos de simetria destes monocristais (e também os eixos de simetria dos centros paramagnéticos) podem ter qualquer orientação em relação ao vetor campo magnético aplicado. Apesar do campo magnético possuir uma direção fixa durante o processo de medida, assume-se por conveniência que o vetor campo magnético pode ter uma orientação arbitrária num certo sistema de eixos moleculares fixos no espaço. Considera-se também que a interação Zeeman eletrônica é o termo dominante no Hamiltoniano de spin, portanto o sistema de coordenadas no qual o tensor-g é diagonal é o sistema de referência apropriado (Fig. 2.6).

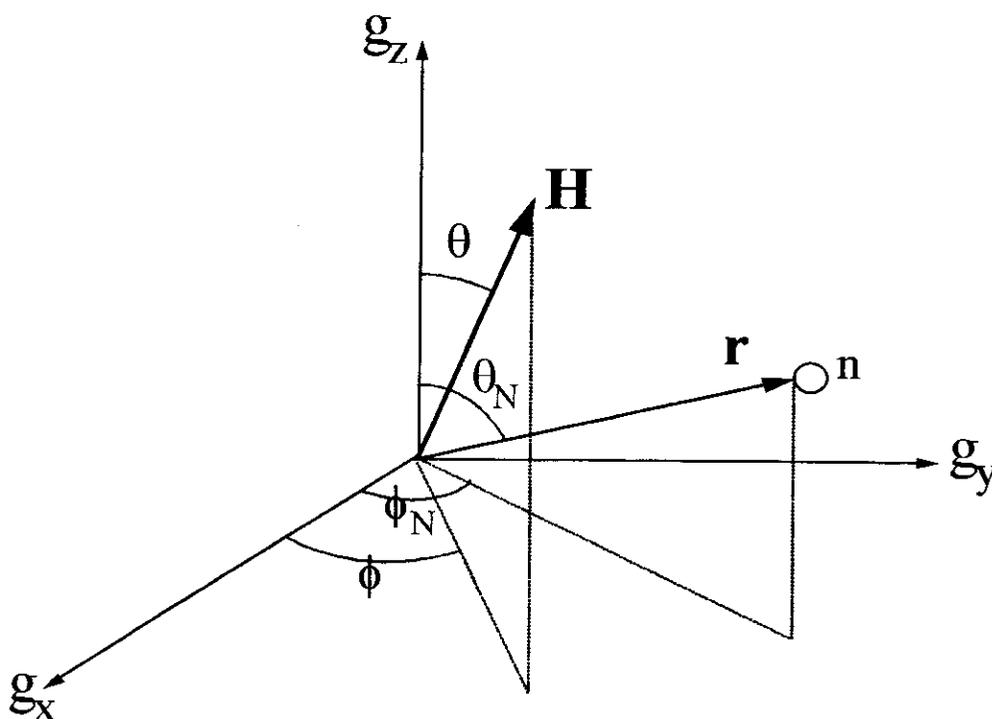


Fig. 2.6 - Ângulos polares que descrevem a direção do vetor campo magnético aplicado \mathbf{H} e a direção do vetor \mathbf{r} que conecta o elétron desemparelhado com o núcleo no sistema de coordenadas do tensor-g.

Os espectros de RPE de materiais policristalinos são obtidos a partir da contribuição das ressonâncias correspondentes a todas orientações moleculares (cada orientação sendo definida por um conjunto de ângulos θ e ϕ) com relação ao campo magnético aplicado. Toda orientação molecular individual possui uma ou mais contribuições para o espectro de RPE de pó, dependendo dos valores de m_I , onde m_I é número quântico magnético do spin nuclear, de acordo com a equação do campo de ressonância (H_{res}) de 1ª ordem para sistemas com $S = 1/2$:

$$H_{res} = \frac{h\nu_{RPE} - m_I A(\theta, \phi)}{\beta_e g(\theta, \phi)} \quad (2.22)$$

onde β_e é o magnéton de Bohr, $A(\theta, \phi)$ é a constante hiperfina, $g(\theta, \phi)$ é o fator-g efetivo, ν_{RPE} é a frequência de microondas e h é a constante de Planck. Os valores de g e A são dados por [61]:

$$g(\theta, \phi) = \left[\sum_i (g_i h_i)^2 \right]^{1/2} \quad (2.23)$$

$$A(\theta, \phi) = \frac{\left[\sum_i \left(\sum_j A_{ji} g_j h_j \right)^2 \right]^{1/2}}{g(\theta, \phi)} \quad (2.24)$$

onde h_i ($i = 1-3$) são os cossenos diretores do vetor campo magnético no sistema de eixos do tensor-g, ou seja (Fig. 2.6):

$$h_1 = \cos\phi \sin\theta, \quad h_2 = \sin\phi \sin\theta \quad \text{e} \quad h_3 = \cos\theta$$

As equações (2.22), (2.23) e (2.24) revelam que cada orientação molecular possui muitas contribuições para o espectro de RPE de pó.

Num experimento de ENDOR, a situação é diferente, pois o campo magnético é

mantido fixo em um certo valor. Portanto, para se encontrar as orientações moleculares que estão em ressonância para um dado valor de H_{res} , tem-se que efetuar um cálculo inverso ao que resultou nas eqs. (2.22 - 2.24). Estas orientações moleculares são representadas por um conjunto de valores θ e ϕ em relação aos eixos principais do tensor g . Deste modo, ao se obter o espectro de ENDOR em um dado campo de ressonância (H_{res}), se está fazendo uma seleção das orientações moleculares que mais contribuem para este espectro. O princípio da seleção de orientações moleculares foi primeiramente sugerido por Rist e Hyde (1970) [64] e forma a base da interpretação do espectro de ENDOR de pó. Posteriormente, este princípio foi desenvolvido e aperfeiçoado por outros autores, como Hoffman et al. (1984, 1985), Hurst et al. (1985), True et al. (1988) e Gurbiel et al. (1993) [52 - 56].

Para um dado valor do campo de ressonância determina-se as frequências de ressonância do spin nuclear que constituem o espectro de ENDOR. Estas frequências estão associadas às orientações moleculares selecionadas pelo campo de ressonância, podendo-se, com isto, se estabelecer uma relação entre elas. Em primeira ordem, tem-se

$$h\nu_{RMN} = K(m_S) \quad (2.25)$$

com

$$K^2(m_S) = \sum_i \left[\left(\tilde{S}_e^T \cdot \tilde{A} \right)_i - g_n \beta_n H_{res} h_i \right]^2 \quad (2.26)$$

onde

$$\tilde{S}_e^T = \frac{m_S [g_1 h_1, g_2 h_2, g_3 h_3]}{g(\theta, \phi)} \quad (2.27)$$

A matriz \mathbf{A} é a soma das interações superhiperfinas isotrópica (\mathbf{A}_{iso}) e anisotrópica (\mathbf{A}_d). Assumindo-se que a interação anisotrópica entre os spins do elétron e do núcleo é dada somente pelo termo dipolar [61] pode-se escrever:

$$A_{ij} = \frac{2\pi g_i \beta_e g_n \beta_n}{hr^3} (3r_i r_j - \delta_{ij}) + \tilde{A}_{iso} \delta_{ij} \quad (2.28)$$

onde r_i ($i = 1-3$) são os cossenos diretores que descrevem a direção do núcleo no sistema de eixos do tensor-g, ou seja:

$$r_1 = \cos\phi_N \sin\theta_N, r_2 = \sin\phi_N \sin\theta_N \text{ e } r_3 = \cos\theta_N$$

onde r é a distância entre os spins eletrônico e nuclear (ver **Fig. 2.6**). Quando a anisotropia do tensor-g é pequena comparada com o fator-g médio ($\Delta g \ll g_{med}$), os spins do elétron e do núcleo são quantizados quase ao longo da mesma direção (direção do campo aplicado) e a eq. (2.28) se torna:

$$A(\varphi) = \frac{2\pi g_e \beta_e g_n \beta_n}{hr^3} (3\cos^2 \varphi - 1) + A_{iso} \quad (2.29)$$

onde φ é o ângulo entre a direção do campo magnético aplicado e a direção que conecta os spins eletrônico e nuclear. Os fatores g_e e g_n são, respectivamente, os fatores-g do spin eletrônico e do spin nuclear. Para núcleos de fósforo e para prótons os valores de g_n são $g_n = 2,2632$ e $g_n = 5,5857$, respectivamente.

Portanto, a expressão final das frequências de ENDOR é obtida substituindo-se as eqs. (2.26) e (2.27) na eq. (2.25), então

$$v_{RMN}(\bar{H}_{res}, m_S) = \left\{ \sum_i \left[\frac{m_S}{g(\theta, \phi)} \left(\sum_j g_j h_j A_{ji} \right) - h_i v_0 \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (2.30)$$

onde
$$v_0 = \frac{g_n \beta_n H_{res}}{h} \quad (2.31)$$

A equação (2.30) mostra que as frequências de ENDOR dependem dos fatores-g

eletrônicos, do tipo de núcleo, da direção $[h_1, h_2, h_3]$ e do valor do campo aplicado (H_{res}), bem como da posição do núcleo no sistema de eixos principais do tensor-g (r , ϕ_N e θ_N , ver **Fig. 2.6**). Como H_{res} e $[h_1, h_2, h_3]$ variam quando o campo magnético é varrido através do espectro de RPE, as frequências de ENDOR também variam com o campo aplicado.

Quando os núcleos que interagem com o elétron desemparelhado estão muito distantes do centro paramagnético, as constantes hiperfinas dipolares se tornam pequenas. Quando estas se tornam menores que a largura de linha de ENDOR, o espectro consistirá de uma ou mais ressonâncias isotrópicas centradas em torno da frequência do núcleo livre. Este fenômeno é chamado de ENDOR matricial [65].

Neste trabalho de tese, considera-se apenas sistemas paramagnéticos que possuem uma anisotropia do tensor-g muito pequena, ou seja, $(g_1 - g_2)/g_{med} \leq 0.002$, e que exibem apenas interações superhiperfinas (interações com núcleos fora da molécula). A metodologia para a análise do espectro de pó de ENDOR destas espécies será dada a seguir.

2.7.1 - Sistemas com tensor-g axial.

No caso de sistemas com tensor-g de simetria axial, a direção do vetor campo magnético no sistema de coordenadas do tensor-g é determinada somente pelo ângulo polar θ (**Fig. 2.6**). Quando o campo magnético tem um valor $H(\theta)$, a contribuição para a ressonância será devida principalmente aqueles cristalitos para os quais o ângulo entre a direção do campo aplicado e o eixo g_i é θ . Para os valores máximo (g_{max}) ou mínimo (g_{min}) dos fatores g, obtém-se espectros de pó de ENDOR do tipo monocristal [52, 53], onde se observa linhas hiperfinas correspondentes a somente uma das componentes do tensor hiperfino. Para posições entre g_{max} e g_{min} , o espectro de ENDOR é do tipo pó, ou seja, se observa simultaneamente linhas hiperfinas correspondentes a todas as componentes do tensor hiperfino.

O ângulo θ pode ser calculado através da equação:

$$\theta = \arcsen \left(\frac{g^2 - g_{//}^2}{g_{\perp}^2 - g_{//}^2} \right)^{1/2} \quad (2.32)$$

onde

$$g = \frac{h\nu_{RPE}}{\beta_e H_{res}} \quad (2.33).$$

Nos estudos de ENDOR realizados neste trabalho, os valores de g_{\perp} e g_{\parallel} na eq. (2.32) foram considerados como sendo os extremos do intervalo da variação angular dos espectros de ENDOR, ou seja, g_{\max} e g_{\min} , respectivamente de acordo com o modelo desenvolvido por Hoffman et al. (1984, 1985) [52, 53].

Quando a anisotropia do tensor-g é pequena comparada com o fator g médio, a diferença entre as equações (2.28) e (2.29) é desprezível e portanto, a eq. (2.29) pode ser aplicada para obter boas estimativas para os valores de A_{iso} , r e θ_N . De fato, pela eq. (2.29), conclue-se que o maior desdobramento hiperfino é obtido quando o vetor campo magnético está paralelo ao eixo que conecta o elétron e o núcleo ($\varphi = 0^0$), assumindo-se $A_{iso} \geq 0$ ou $A_{iso} < 0$ e $(g_e \beta_e g_n \beta_n / hr^3) \geq |2A_{iso}|$. Deste modo, pode-se obter uma estimativa do valor de θ_N usando-se a eq. (2.32), ou seja, o valor de campo para o qual o desdobramento hiperfino máximo é melhor observado no espectro de pó de ENDOR fornece o valor de θ_N , já que $\theta = \theta_N$ quando o campo magnético está paralelo ao eixo que conecta o núcleo com o radical paramagnético.

Da eq. (2.29), segue-se que

$$\varphi = 0^0 \Rightarrow \Delta\nu_1 = A_{\parallel} = A_{iso} + 2\left(\frac{2\pi g_e \beta_e g_n \beta_n}{hr^3}\right) \quad (2.34)$$

$$\varphi = 90^0 \Rightarrow \Delta\nu_2 = -A_{\perp} = A_{iso} - \left(\frac{2\pi g_e \beta_e g_n \beta_n}{hr^3}\right) \quad (2.35)$$

ou

$$A_{iso} = \frac{\Delta\nu_1 + 2\Delta\nu_2}{3} \quad (2.36)$$

$$\frac{2\pi g_e \beta_e g_n \beta_n}{hr^3} = \frac{\Delta\nu_1 - \Delta\nu_2}{3} \quad (2.37)$$

onde $\Delta\nu_1$ é a constante hiperfina medida no espectro de pó de ENDOR correspondendo a $\varphi = 0^\circ$, enquanto que $\Delta\nu_2$ é a constante hiperfina correspondente a $\varphi = 90^\circ$. As duas incógnitas A_{iso} e r podem ser obtidas das eqs. (2.36) e (2.37).

2.7.2 - Sistemas com tensor-g ortorrômbico.

Em sistemas com tensor-g de simetria ortorrômbica os ângulos ϕ e ϕ_N devem ser levados em consideração para se obter ν_{RMN} . Contudo, no caso de tensores-g com pequena anisotropia, ou seja, $(g_1 - g_2)/g_{\text{med}} \leq 0.002$, pode-se ainda determinar estimativas iniciais para os parâmetros A_{iso} , r e θ_N assumindo-se um tensor-g aproximadamente axial [53].

2.8 - Instrumentação para obtenção do sinal de ENDOR.

O sistema de ressonância múltipla do espectrômetro de EPR/ENDOR utilizado neste trabalho é composto basicamente pelas unidades mostradas no diagrama de blocos da Fig. 2.7. Essencialmente, o sistema de ressonância magnética múltipla é um espectrômetro de RMN, exceto pelo fato de que o sinal de RPE é usado para monitorar a resposta de RMN. O controle de todas as unidades do equipamento de ressonância múltipla é feito através de um computador e portanto exige a presença de uma interface entre o sistema de dados do espectrômetro e o sistema de dados do computador (software). A unidade de ressonância múltipla é usada com o espectrômetro de RPE e o sistema de dados. Na Fig. 2.7 são apresentados apenas as unidades necessárias à realização dos experimentos de ENDOR. A descrição do espectrômetro de RPE pode ser encontrada na literatura [61, 66].

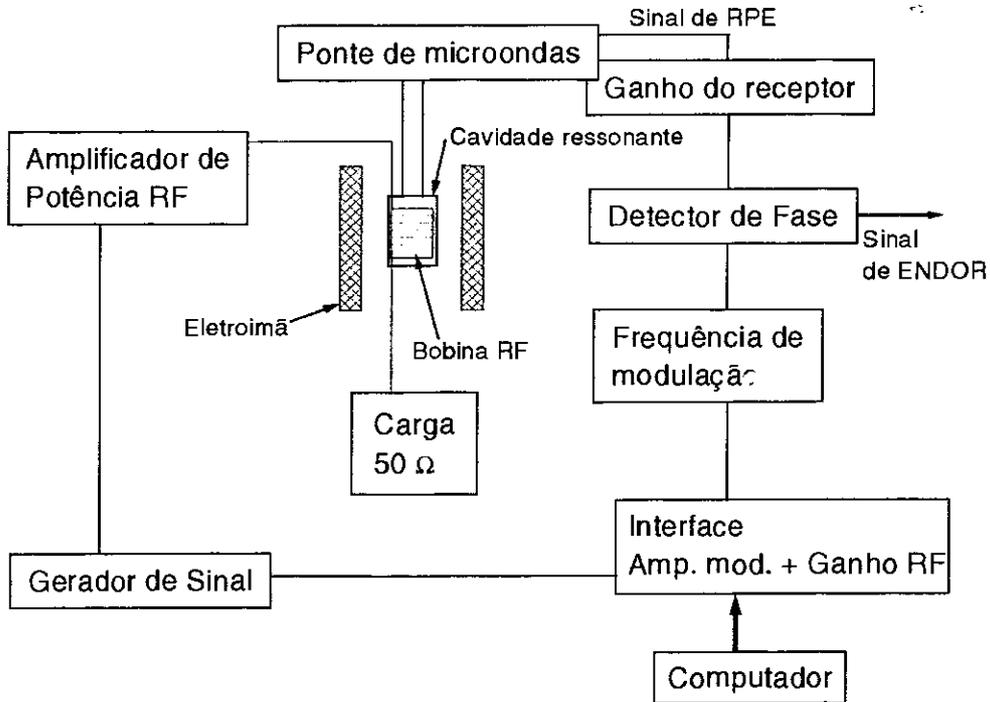


Fig. 2.7 - Diagrama de blocos do sistema de ressonância múltipla Bruker ESP350 ENDOR/Triple do espectrômetro Bruker ESP300E.

O gerador de radio-frequência (RF) produz um sinal de amplitude ou frequência moduladas que irá para o amplificador de alta potência e daí para a bobina de RF situada na cavidade ressonante de ENDOR. O ganho do amplificador é constante e a potência RF emitida para a amostra é determinada regulando-se a potência de saída do gerador de sinal. A frequência do sinal de RF, o nível de potência e a amplitude de modulação do sinal de ENDOR são todos controlados pelo computador através da interface (**Fig. 2.7**). Assim como na detecção do sinal de RPE, o sinal de ENDOR também é modulado por um sinal de referência de frequência ω_m (frequência de modulação, normalmente igual a 12.5 kHz) e detectado em fase no amplificador Lock-in do espectrômetro. A frequência ω_m e a amplitude do sinal de referência também são estabelecidas pelo computador através da mesma interface (**Fig. 2.7**). O sinal de ENDOR resultante é registrado pelo mesmo computador. A carga de 50 Ω possui a função de evitar o aquecimento da bobina de RF.

Capítulo 3

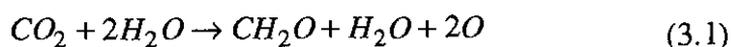
Materiais e Métodos Experimentais

3.1 - Materiais estudados.

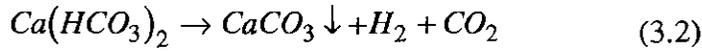
Neste trabalho foram estudadas amostras de carbonatos de cálcio (CaCO_3) sintetizados biologicamente (conchas de moluscos, corais e algas calcificadas), de hidroxiapatitas e de carbo-apatitas sintetizadas no laboratório de materiais biocerâmicos do CBPF.

3.1.1 - As amostras de biocarbonatos.

Os chamados biocarbonatos de cálcio resultam da reação dos subprodutos metabólicos de organismos vivos com os íons do meio externo. Normalmente, a fase cristalográfica destes materiais é a aragonítica, podendo ser transformada em calcita, dependendo das condições físico-químicas (temperatura, umidade, etc) sob as quais esta reação se processa. A estrutura cristalina destes precipitados é igual à daqueles produzidos inorganicamente (formações calcáreas tais como espeleotemas) [27]. A primeira reação química da síntese da aragonita biológica é a que descreve a fixação do dióxido de carbono (CO_2) pelos seres vivos (bactérias e algas):



Se a reação (3.1) ocorrer em águas que contém o bicarbonato de cálcio ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$), ocorrerá a precipitação do CaCO_3 , ou seja:



A estrutura da aragonita é descrita pela célula unitária, mostrada na **Fig. 3.1**. Esta célula possui simetria ortorrômbica e o seu grupo espacial é o Pmcn . As suas dimensões são: $a = 4,96 \text{ \AA}$, $b = 7,97 \text{ \AA}$ e $c = 5,74 \text{ \AA}$. Os íons de cálcio e os grupos carbonatos estão dispostos em camadas pseudo-hexagonais paralelas ao plano (001) com uma sequência de camadas do tipo ABAB. Os íons de Ca são ligados a 9 átomos de oxigênio, envolvendo 2 oxigênios na extremidade de 3 grupos CO_3 . Pode-se comparar esta estrutura com a estrutura da calcita, mostrada na **Fig. 3.2**. Nesta estrutura, os átomos de Ca estão dispostos em uma sequência de camadas do tipo ABCABC paralelas ao plano (111). A célula unitária da calcita possui simetria romboédrica e o seu grupo espacial é o $R\bar{3}c$.

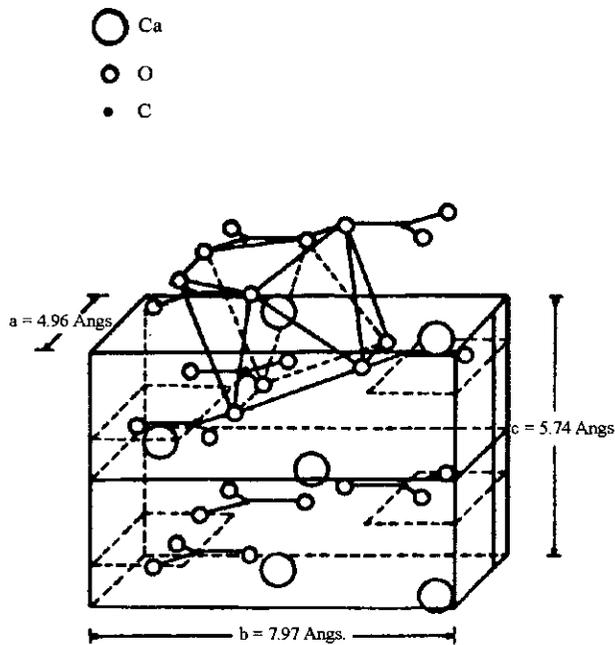


Fig. 3.1 - Estrutura da aragonita (CaCO_3). Célula unitária com simetria ortorrômbica.

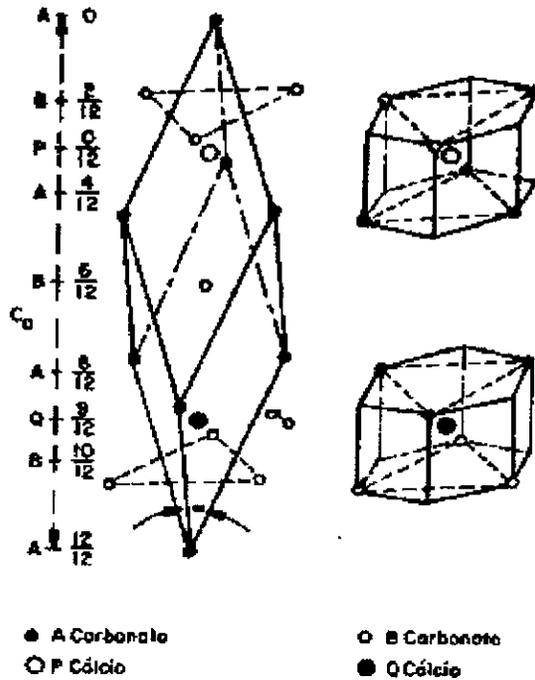


Fig. 3.2 - Estrutura da calcita (CaCO_3). Célula unitária com simetria romboédrica.

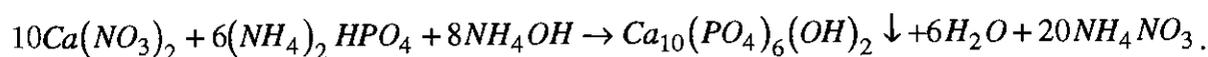
As amostras de biocarbonato estudadas neste trabalho são provenientes de conchas de moluscos, corais e algas calcificadas de cristalização recente e arqueológicas, e foram cedidas pelo Instituto de Geociências da UFRGS (**Tabela 3.1**). Todo este material foi analisado por difratometria de raios-X para se verificar a presença das fases aragonítica e/ou calcítica.

Amostra	Material	Descrição	Procedência
RS 1	Aragonita	Coral 5427 E - 417 Atual	Oceano Índico
RS 3	Calcita	Concha Clilamys Lyvojectum Mioceno	Governor Point, Maryland, EUA
CH 1	Aragonita	Concha Trachycardium Atual	-
RS 5	Calcita	Concha Ollivancillaria Atual	Cidreira, RS, Brasil
RS 6	Aragonita	Concha Glycymeris Mioceno	EUA
RS 7	Aragonita	Concha Dosinia Acetabulum Mioceno	Chanceler Point, Marys, EUA
RS 8	Aragonita	Concha Grothodan Curreata Plioceno	Hauderdole Canal, Flórida, EUA
RS 9	Aragonita	Concha C. Sepia, sp. Atual	Nápoli, Itália
RS 10	Aragonita	Concha Macta Isabelleano Atual	Argentina
RS 11	Aragonita	Concha Eradonta Mactroides Atual	Vila Sarano, Uruguai
RS 16	Aragonita	Concha Donax Hanleyana Atual	Cidreira, RS, Brasil
RS 19	Aragonita	Concha Ollivancillaria Atual	-
RS 21	Calcita	Concha Pecteu Chlamys Atual	Mar del Plata, Argentina
RS 22	Aragonita	Alga calcificada Halimeda Atual	Praia da Piedade, Recife, Brasil
RS 24	Aragonita	Concha Cerion Stevensoni Atual	-
RS 28	Aragonita	Concha Ryssota Hamarchiela Atual	Masbate Island, Filipinas
RS 31	Aragonita	Coral Cerivicomis Atual	Flórida, EUA

Tabela 3.1 - Amostras de biocarbonatos estudadas neste trabalho.

3.1.2 - As amostras de hidroxiapatitas.

As amostras de hidroxiapatitas ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) de alta estequiometria ($[\text{Ca}^{2+}]/[\text{PO}_4^{3-}] = 1,63$), estudadas neste trabalho, foram obtidas por síntese em laboratório a temperatura de 80°C , a partir da reação química:



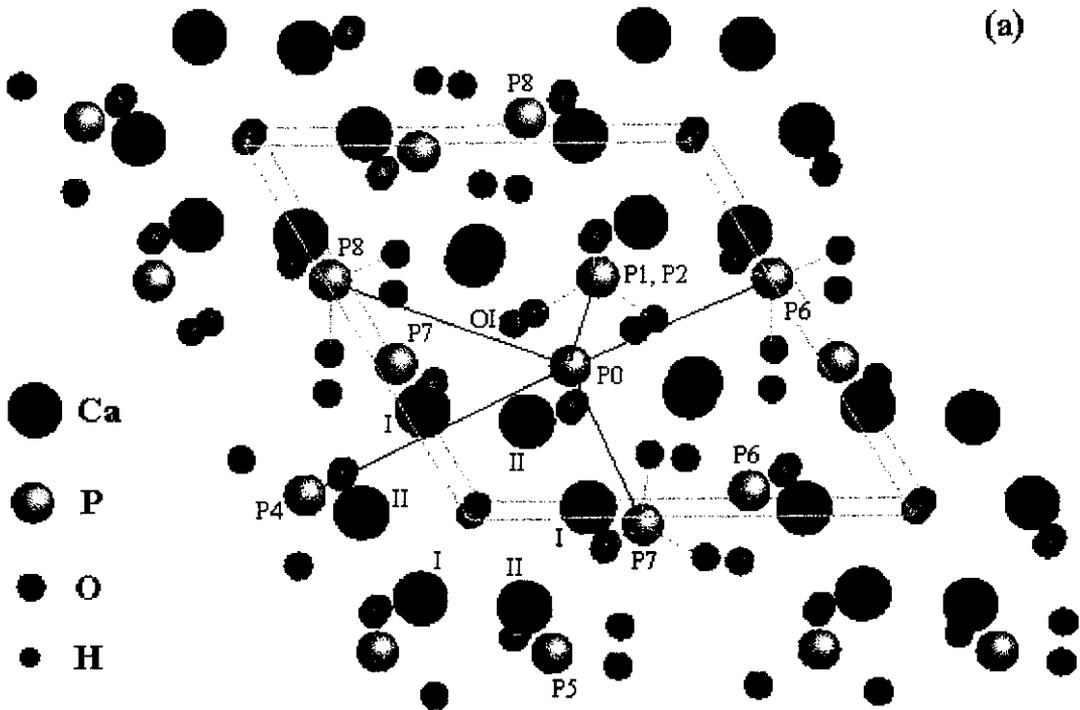
A síntese foi realizada seguindo-se o procedimento:

1) Foram preparadas duas soluções. A primeira consiste de 250 ml de uma solução 0,50 M de nitrato de cálcio [29,52g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$], levados a pH = 10 - 11 pela adição de ~8 gotas de solução de NH_3 ($d = 0,92$). A segunda consiste de 250 ml de uma solução 0,30 M de fosfato dibásico de amônio [9,90g de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$], levados a pH = 10 - 11 pela adição de ~35ml de solução de NH_3 ($d = 0,92$). Foi utilizada água destilada em um Milli Q-plus (destilada 18 vezes).

2) A segunda solução foi adicionada lentamente, com auxílio de uma bomba peristáltica (fluxo de 100 ml/h), à primeira solução, que foi mantida em um banho de óleo a 80°C ($\pm 5^\circ\text{C}$) e sob agitação magnética constante. Terminada a adição (~ três horas), a mistura permaneceu sob agitação, a mesma temperatura, por mais duas horas.

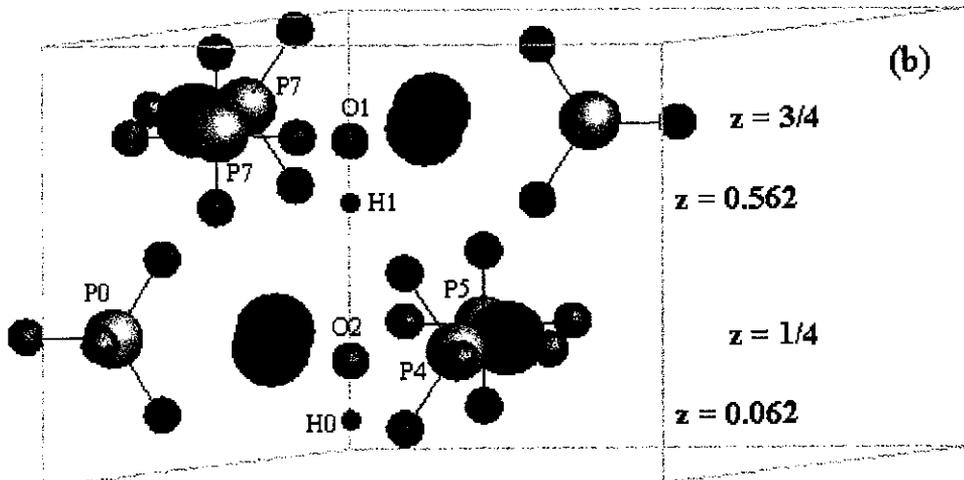
3) Após a digestão, a mistura foi filtrada ainda quente em funil de Büchner. O sólido foi transferido para um béquer e o papel de filtro foi lavado com água quente e depois desprezado. Posteriormente, o sólido foi agitado em um béquer com 400 - 500 ml de água, mantida a ~ 80°C , por cerca de 20 min. A mistura foi filtrada em funil de Büchner. O sólido obtido foi transferido para um béquer e foi medido o pH do filtrado. Esta operação de lavagem foi repetida por três vezes. Finalmente, o sólido foi lavado no próprio funil de Büchner com aproximadamente o mesmo volume de água fria. O pH do filtrado da última lavagem foi mantido em torno de sete (~ 7). Em seguida, o sólido obtido foi seco em estufa por vinte e quatro horas a temperatura de 100°C . O material seco foi peinerado numa malha de 65 mesh.

A estrutura da hidroxiapatita é do tipo hexagonal, como mostra a **Fig. 3.3**. O grupo espacial é o $\text{P6}_3/\text{m}$ e as dimensões da célula unitária são: $a = b = 9,432 \text{ \AA}$, $c = 6,881 \text{ \AA}$ [67, 68]. Os grupos OH^- ocorrem em colunas paralelas à direção c . As linhas principais destas colunas passam pelo centro de triângulos de Ca, que por sua vez estão sobre os planos em $z = \frac{1}{4}$ e $z = \frac{3}{4}$. Triângulos sucessivos são girados de 60° em torno de c . Os planos dos grupos PO_4^{3-} são perpendiculares ao eixo c .



Cotas: P0, P4, P5, P6, P8 e OI em $z = 1/4$;
 P1, P2 e P7 em $z = -1/4$ e $z = 3/4$;
 Cal em $z = 1/4$; CalII em $z = -1/4, 3/4$.

Distâncias (Angs): P0 - P1, P2 = 4.098
 P0 - P4, P5 = 6.30
 P0 - P6 = 4.68
 P0 - P7 = 5.00
 P0 - P8 = 5.47



Cotas: H0 em $z = 0.062$
 H1 em $z = 0.562$
 O1 em $z = 0.701$
 O2 em $z = 0.201$

Distâncias (Angs): P0 - H0 = 3.86
 P0 - H1 = 4.22
 P0 - O1 = 4.78
 P0 - O2 = 3.65

Fig. 3.3 - Estrutura da hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Célula unitária com simetria hexagonal. (a) Visão do plano a - b. (b) Visão em torno do eixo c.

3.1.3 - As amostras de carbo-apatitas do tipo A - $Ca_{10}(PO_4)_6(CO_3)_x(OH)_{2-2x}$.

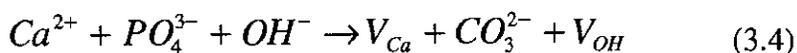
As carbo-hidroxiapatitas do tipo A são aquelas em que os íons hidroxilas (OH⁻) são substituídos por grupos carbonatos (CO₃²⁻). Neste processo, cada grupo carbonato substitue uma hidroxila e cria uma vacância no sítio da hidroxila adjacente (V_{OH}), segundo o mecanismo proposto por Driessens et al. (1983) [2]:



Estas amostras foram obtidas a partir da calcinação de uma hidroxiapatita com alta estequiometria, em um forno tubular, por duas horas a temperatura de 900^oC. Em seguida, esta hidroxiapatita calcinada foi submetida a um fluxo de CO₂ super-seco (pureza de 99,99%), com uma vazão de 80 ml/min, e a temperatura de 900^oC por um período de duas horas (CA01-1). As amostras foram esfriadas até a temperatura ambiente na ausência de fluxo de gás.

3.1.4 - As amostras de carbo-apatitas do tipo B - $Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_{2-x}$.

As carbo-hidroxiapatitas do tipo B são aquelas em que os íons fosfatos (PO₄³⁻) são substituídos pelos grupos carbonatos, com a criação de uma vacância de cálcio (V_{Ca}) e outra de hidroxila, de acordo com o mecanismo originalmente proposto por Labarthe et al. (1973) [1]:



Estas amostras foram obtidas através do seguinte procedimento [69]:

1) Utilizando-se a razão $[CO_3^{2-}]/[PO_4^{3-}] = 1$, duas soluções foram preparadas. A primeira consiste de 2,36g de Ca(NO₃)₂.4 H₂O, dissolvidos em 700ml de água destilada, mais 300ml

de solução de NH_3 ($d = 0,92$; $\text{pH} = 12,5$), e a segunda solução consiste de 1,58g de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ mais 1,15g de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, dissolvidos em 300ml de água destilada.

2) A segunda solução foi adicionada lentamente, com auxílio de uma bomba peristáltica (fluxo de 100 ml/h), à primeira solução, que foi mantida em um banho de óleo a 80°C ($\pm 5^\circ\text{C}$) e sob agitação magnética constante. Terminada a adição (três horas), a mistura permaneceu sob agitação, a mesma temperatura, por mais duas horas.

3) Após a digestão, a mistura foi filtrada ainda quente em funil de Büchner. O sólido foi transferido para um béquer e o papel de filtro foi lavado com água quente e depois desprezado. Posteriormente, o sólido foi agitado em um béquer com 250ml de água, mantida a $\sim 80^\circ\text{C}$, por cerca de 20 min. A mistura foi filtrada em um funil de Büchner e o sólido obtido foi, então, transferido para um béquer e foi medido o pH do filtrado. Esta operação de lavagem foi repetida por três vezes. Finalmente, o sólido foi lavado no próprio funil de Büchner com aproximadamente o mesmo volume de água fria. O pH do filtrado da última lavagem foi de ~ 7 . Em seguida, este sólido foi seco em uma estufa por vinte e quatro horas a temperatura de 100°C . O material seco foi peneirado numa malha de 65 mesh.

3.2 - Caracterização estrutural das hidroxiapatitas e carbo-apatitas.

A caracterização da estrutura das hidroxiapatitas e carbo-apatitas foi realizada através de medidas de difratometria de raios-X, análise química elementar (técnica de "Induced Coupled Plasma") e espectroscopia de Infravermelho (IR).

3.2.1 - Difratometria de Raios-X.

A Difratometria de raios-X é a principal técnica utilizada na caracterização da estrutura e das fases cristalográficas das amostras. Os parâmetros de rede da hidroxiapatita e das carbo-apatitas do tipo A e B foram refinados através do programa CELREF, e são mostrados na **Tabela 3.2**. As **Figs. 3.4 - 3.6** mostram os espectros de raios-X de amostras de

hidroxiapatitas, carbo-apatitas do tipo A e B, respectivamente. Estes espectros foram obtidos no laboratório de difratometria de raios-X do CBPF.

Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β	fator r
HAP	$9,4195 \pm 0.0014$	$9,4195 \pm 0.0014$	$6,8796 \pm 0.0015$	-	0.0006
CB-HAP	9.3458 ± 0.0191	9.3458 ± 0.0191	6.8932 ± 0.0136	-	0.0031
CA-HAP	9.4705 ± 0.0249	19.0248 ± 0.0564	6.8820 ± 0.0302	89.626 ± 0.471	0.0024

HAP ASTM: $a = b = 9.418 \text{ \AA}$, $c = 6.884 \text{ \AA}$, carbo-apatita B ASTM: $a = b = 9.309 \text{ \AA}$, $c = 6.927 \text{ \AA}$, carbo-apatita A ASTM: $a = 9.5294 \text{ \AA}$, $b = 19.10 \text{ \AA}$, $c = 6.8601 \text{ \AA}$.

Tabela 3.2 - Parâmetros de rede da hidroxiapatita (HAP) e carbo-apatitas do tipo A (CA-HAP) e B (CB-HAP).

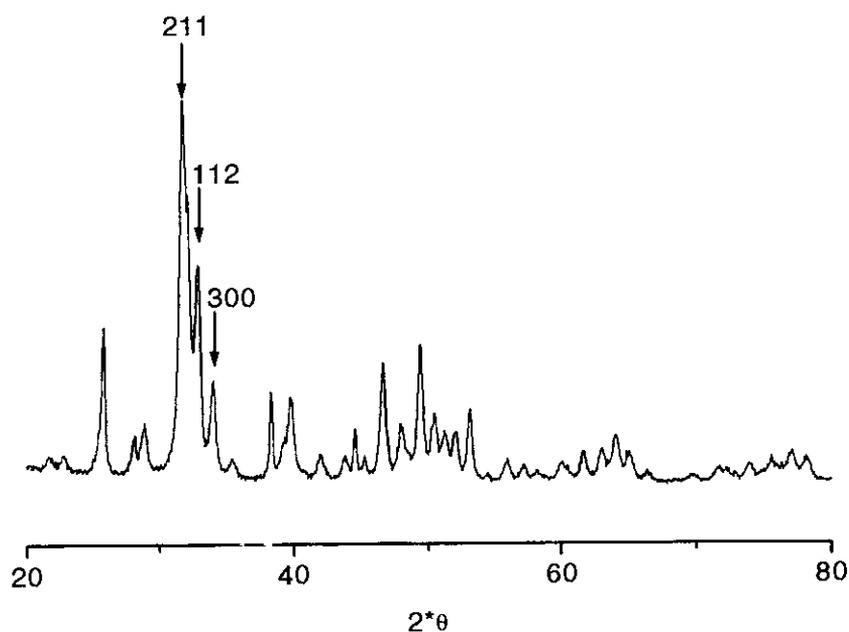


Fig. 3.4 - Espectro de raios-X da hidroxiapatita identificando os planos principais de reflexão.

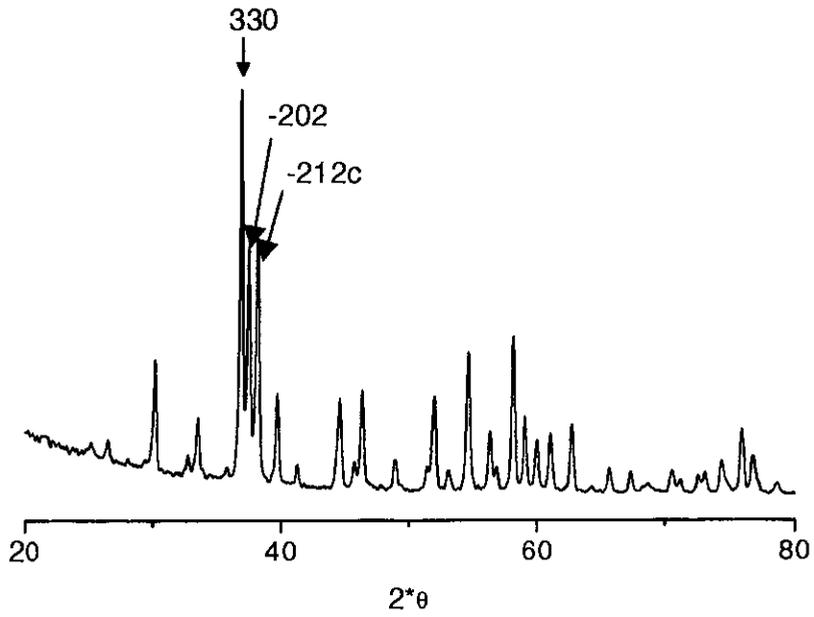


Fig. 3.5 - Espectro de raios-X da carbo-apatita do tipo A identificando os planos principais de reflexão.

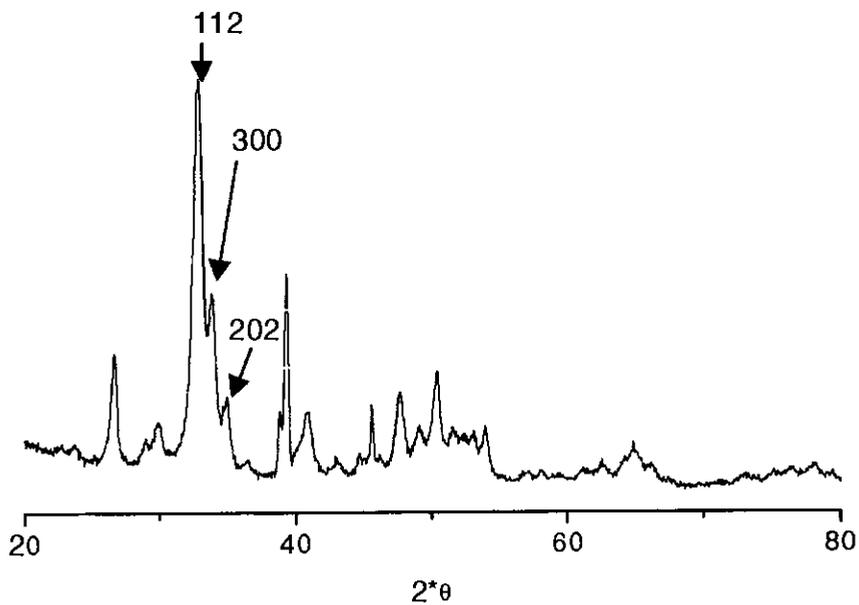


Fig. 3.6 - Espectro de raios-X da carbo-apatita do tipo B identificando os planos principais de reflexão.

3.2.2 - Análise Química Elementar.

Hidroxiapatita.

A análise química elementar foi feita com a técnica de ICP (“Induced Coupled Plasma”) no Departamento de Química Analítica da PUC/RJ. Os resultados da razão Ca/P são mostrados na **Tabela 3.3**. Pode-se verificar que a hidroxiapatita Hap01 possui uma razão igual a 1.62 ± 0.01 . Este valor está um pouco abaixo do valor da Hap estequiométrica, indicando que a Hap possui uma pequena deficiência de Ca.

Amostra	Ca/P
HAP	1.62
CB-HAP	1.92
CA-HAP	1.61

Tabela 3.3 - Razão Ca/P na hidroxiapatita (Hap01), carbo-apatita do tipo A e carbo-apatita do tipo B estudados no trabalho.

A análise química de impurezas indicou a presença na Hap01 de 13 ppm de Mg, 25 ppm de Al, 4,0 ppm de Zn, 138 ppm de Sr, 2,6 ppm de Ba, 0,9 ppm de Pb, 5,5 ppm de Gd, 3,0 ppm de Br, 440 ppm de Ti, 620 ppm de Fe, 0,7 ppm de Co e 8 ppm de Ni.

Carbo-apatitas do tipo A e B.

As carbo-apatitas do tipo A possuem uma relação Ca/P igual a da hidroxiapatita, como era esperado para este tipo de material. As carbo-apatitas do tipo B possuem razão Ca/P igual a 1.93 ± 0.01 . Este valor da razão Ca/P equivale a 4,9% de CO₃ na carbo-apatita do tipo B. Os teores de carbonato na carbo-apatita do tipo A é de 3,5% e na carbo-apatita do tipo B é de

10,9%. Estes valores foram determinados no Núcleo de Catálise da COPPE/UFRJ pela técnica de Dessorção Termo-Programada (TPD).

3.2.3 - Espectroscopia de Infravermelho (IR).

O espectro de IR das carbo-apatitas do tipo A e B, estudadas neste trabalho, apresenta bandas de frequência características do tipo de substituição de grupos carbonatos na estrutura da apatita como mostra a **Fig. 3.7**. As bandas características dos grupos carbonatos nas carbo-apatitas do tipo A e B são indicadas na tabela abaixo:

<i>Tipo A (cm^{-1})</i>	<i>Tipo B (cm^{-1})</i>
878 (sintética)	871 (sintética)
670, 675 (sintética)	692 (sintética)
760, 766 (sintética)	710 (sintética)
1535 (sintética)	1455-6 (sintética)
1463 (sintética)	1422 (sintética)

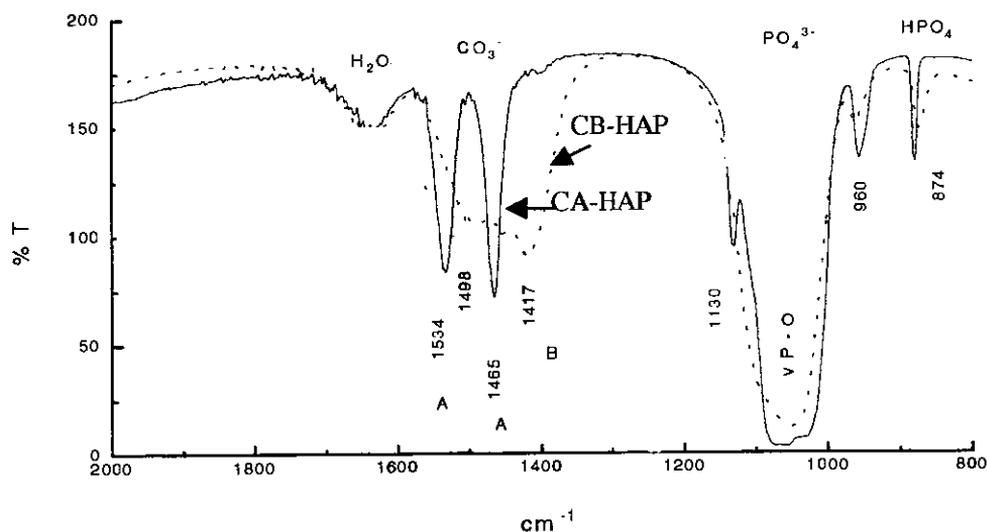


Fig. 3.7 - Espectros de Infravermelho das amostras de carbo-apatita do tipo A e B mostrando as bandas dos grupos CO_3^{2-} substituindo o íon OH^- (substituição do tipo A) e substituindo o íon PO_4^{3-} (substituição do tipo B) na rede da apatita.

3.3 - Irradiação das amostras.

3.3.1 - Irradiação com raios γ de um irradiador de ^{137}Cs .

As irradiações com doses acima de 2 kGy foram feitas no irradiador de ^{137}Cs , com atividade aproximada de 75 kCi, do Instituto de Pesquisas do Exército - RJ (IPEX - RJ). As amostras foram colocadas sempre na mesma posição, no interior do irradiador, para assegurar a reprodutibilidade da geometria das irradiações. A dosimetria na região de irradiação foi realizada utilizando-se dosímetros de solução de Fricke [70]. A taxa de dose, na região onde as amostras eram irradiadas (20 cm x 5 cm), foi de 40 Gy/min \pm 0,04.

3.3.2 - Irradiação com raios γ de um acelerador de elétrons.

Algumas amostras de biocarbonatos e apatitas foram irradiadas no acelerador 3,5 MeV do CBPF com raios γ , utilizando-se alvos de tântalo ou alumínio. As amostras foram irradiadas, dentro de um fãtom de cêra, a 20 cm da fonte. A taxa de dose na região das amostras foi de aproximadamente 10 kGy/h, com uma corrente de 60 μA , durante 10 a 20 min.

3.4 - Medidas de RPE e ENDOR.

As amostras de biocarbonatos (conchas, corais e algas) e hidroxí e carbo-apatitas foram estudadas, por RPE e ENDOR, na forma policristalina na faixa de granulometria entre 80 μm e 125 μm . As amostras de carbonatos e apatitas foram divididas em alíquotas de 50 mg a 200 mg cada uma, postas em tubos de vidro e irradiadas.

As medidas de RPE foram realizadas num espectrômetro Bruker ESP300E do CBPF, em banda X (9,5 GHz) e em banda Q (34,0 GHz). As medidas a baixa temperatura foram feitas em banda Q, com fluxo de He líquido, num criostato Oxford modelo ESR935 no intervalo de 50 K a 300 K. As medidas de ENDOR e de General Triple foram também feitas no espectrômetro Bruker ESP300E do CBPF com o sistema Bruker ESP350 ENDOR/Triple.

Estas medidas foram realizadas no intervalo de 5 K a 120 K num criostato de fluxo de He líquido Oxford modelo ESR900. Nas medidas de RPE a baixas temperaturas e de ENDOR, a temperatura foi controlada por um controlador de temperatura modelo Oxford ITC4 com uma estabilidade de $\pm 0,1$ K. A intensidade do campo magnético na amostra foi monitorada por um gaussímetro de RMN modelo ER035M da Bruker.

3.5 - Simulações dos espectros de RPE e ENDOR.

Os espectros de pó de RPE das amostras estudadas foram simulados com o programa QPOW [71, 72] fornecido pelos Profs. R. L. Belford (Illinois ESR Research Center, University of Illinois - U.S.A.) e J. Telser (School of Science and Mathematics, Roosevelt University - U.S.A.), enquanto que os espectros de ENDOR [52, 53] foram simulados com o programa GENDOR fornecido pelo Prof. B. M. Hoffman (Department of Chemistry, Northwestern University - U.S.A.).

O programa QPOW tem como característica a diagonalização de um Hamiltoniano de spin composto pelas interações Zeeman eletrônica, hiperfina com um núcleo, superhiperfina com até 3 grupos de núcleos equivalentes e quadrupolar elétrica com apenas um núcleo. As interações superhiperfinas são tratadas como perturbação de primeira ordem. Este programa também permite a rotação dos tensores superhiperfinos em relação aos eixos principais do tensor-g (ângulos de Euler). O programa GENDOR simula espectros de ENDOR de até 4 grupos de núcleos equivalentes, que possuem interação superhiperfina e/ou quadrupolar com o elétron desemparelhado, e em várias posições de fator-g. Assim como no programa QPOW, os tensores superhiperfinos podem ser girados em relação ao tensor-g.

3.6 - Aquecimento isotérmico das amostras.

Experiências de aquecimento em amostras de biocarbonatos, hidroxiapatitas e carboapatitas foram realizadas em um forno tubular com estabilidade de $\pm 1^{\circ}\text{C}$. As amostras foram

aquecidas utilizando-se a rampa programável a uma taxa constante aproximada de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. As temperaturas utilizadas foram 200°C , 300°C , 400°C e 600°C .

Capítulo 4

Estudo por RPE e ENDOR dos radicais CO_2^- em biocarbonatos de cálcio

4.1 - Introdução.

Os defeitos paramagnéticos produzidos pela radiação ionizante em carbonatos, calcíticos e aragoníticos, sintéticos e de origem geológica e biológica (conchas de moluscos, corais e algas calcificadas) têm sido extensivamente estudados por RPE [26, 46, 50, 73 - 75]. Estes defeitos são atribuídos a radicais CO_2^- , CO_3^{3-} , SO_2^- e SO_3^- [24, 25, 76 - 78]. Alguns destes grupos possuem grande estabilidade térmica e são, por isso, utilizados na dosimetria de acidentes radiológicos, na dosimetria de aceleradores e irradiadores, na datação geológica e arqueológica e recomendados como indicadores de mudanças ambientais [43, 79 - 81]. O conhecimento da estrutura e dos mecanismos de produção destes radicais é essencial para se definir o melhor marcador de dose para ser aplicado na dosimetria e na datação.

Dentre os centros paramagnéticos produzidos pela radiação e identificados em carbonatos, são os radicais CO_2^- os que apresentam maior estabilidade a temperatura ambiente e que melhor respondem à dose [27, 79]. Em biocarbonatos, estes centros dão origem a espectros de RPE com diferentes simetrias: espécie isotrópica ($g = 2,0007$) e ortorrômbica ($g_{xx} = 2,0018$, $g_{yy} = 1,9973$, $g_{zz} = 2,0032$). A primeira destas espécies é identificada como o radical CO_2^- girando desordenadamente (“tumbling”) dentro da estrutura dos carbonatos [24, 25, 50]. Evidências de que esta espécie é associada a moléculas de água foram obtidas por Miki e Kai (1991), Murata et al. (1993), Debuyst et al. (1993) e Callens et al. (1994) [44, 45, 75, 82] através de estudos de RPE, análise térmica diferencial (DTA), análise termogravimétrica (TGA) e ENDOR em carbonatos naturais (calcitas e aragonitas), calcitas sintéticas monohidratadas e fosfatos de cálcio.

Neste capítulo, combina-se medidas de RPE, em frequências de microondas de 9,5 GHz e 34 GHz, ENDOR e General Triple para se verificar as contribuições para o alargamento

das linhas de RPE das diferentes espécies. Além disto, investiga-se a estrutura dos sítios onde se localizam os radicais CO_2^- . As propriedades rotacionais e vibracionais dos radicais CO_2^- em biocarbonatos sua influência sobre o espectro de RPE serão estudadas no capítulo 6.

4.2 - O espectro de RPE dos radicais CO_2^- em biocarbonatos.

Os espectros de RPE de biocarbonatos calcínicos e aragoníticos irradiados, atuais e fósseis, são mostrados na **Fig. 4.1**. Pode-se observar que uma das características marcantes destes espectros é a sua grande complexidade, ou seja: eles exibem uma forte superposição de linhas na região de $g = 2.00$, tornando muito difícil a identificação das espécies paramagnéticas neles presentes. A descrição dos biocarbonatos (moluscos, corais e algas) estudados neste trabalho é mostrada na **Tabela 3.1**. Medidas em banda X e Q em diferentes amplitudes de modulação, potências de microonda e temperaturas (100 - 300 K) indicam que estes espectros são formados por sinais atribuídos a pelo menos oito espécies paramagnéticas, conforme mostra a **Tabela 4.1** [27, 46].

Espécie	g_x	g_y	g_z	Atribuição	Γ (mT)	Saturação (mW)	Ref.
A	2.0007			CO_2^- Isot.	0.2 - 0.3	> 200	24, 25, 46
B	2.0016	1.9971	2.0033	CO_2^- Ortor.	0.3 - 0.4	40	24, 25, 41, 46
C	2.0017	1.9971	2.0033	CO_2^- Ortor.	0.1 - 0.2	20	24, 25, 41, 46, 76
D	2.0021	1.9970	2.0028	CO_2^- Ortor.	0.1 - 0.2	30	24, 25, 41, 46, 76
E	2.0057			SO_2^- Isot.	0.05	5	78, 83, 84
F	2.0031			SO_3^- Isot.	0.05	5	78, 83, 84
G	2.0016	2.0032		CO_3^{3-} Axial	0.06	2	26, 73, 77
H	2.0021	2.0034	2.0038	SO_3^- Ortor.	0.04	2	83, 84

Tabela 4.1 - Espécies paramagnéticas produzidas por irradiação em biocarbonatos.

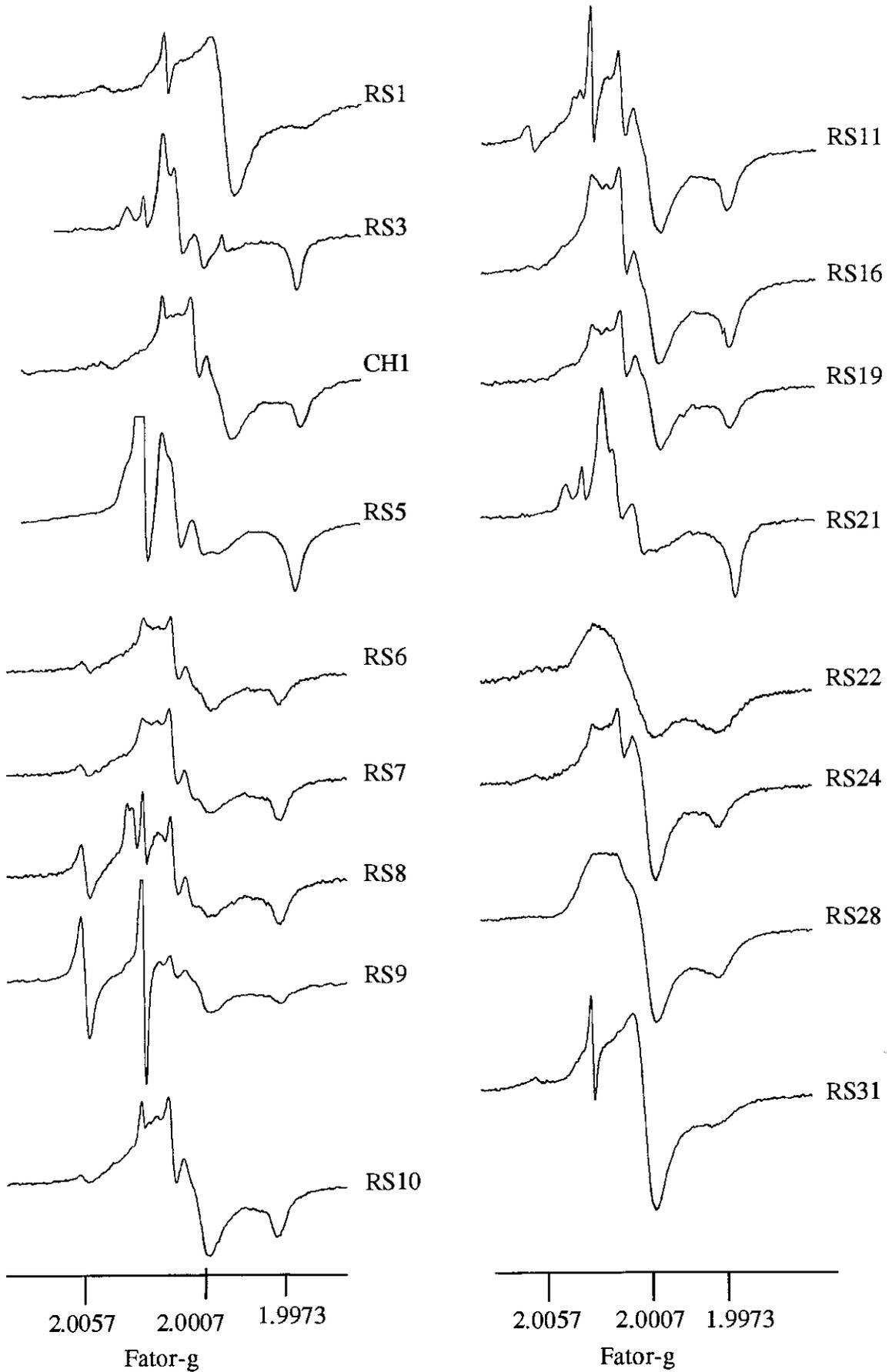


Fig. 4.1 - Espectros de pó em banda X a temperatura ambiente de amostras de biocarbonatos irradiados (2 kGy) com raios γ de ^{137}Cs . Ver Tabela 3.1 para a definição das amostras.

Uma forte superposição de linhas na região de $g = 2,00$ impede a observação do espectro da espécie isotrópica atribuída a radicais CO_2^- com movimento de rotação (espécie A). Contudo, medidas em banda Q indicam que esta espécie é sempre produzida em bicarbonatos irradiados (**Fig. 4.2**). A sensibilidade com a dose e a vida média da espécie A pode variar de uma amostra para outra [27, 46].

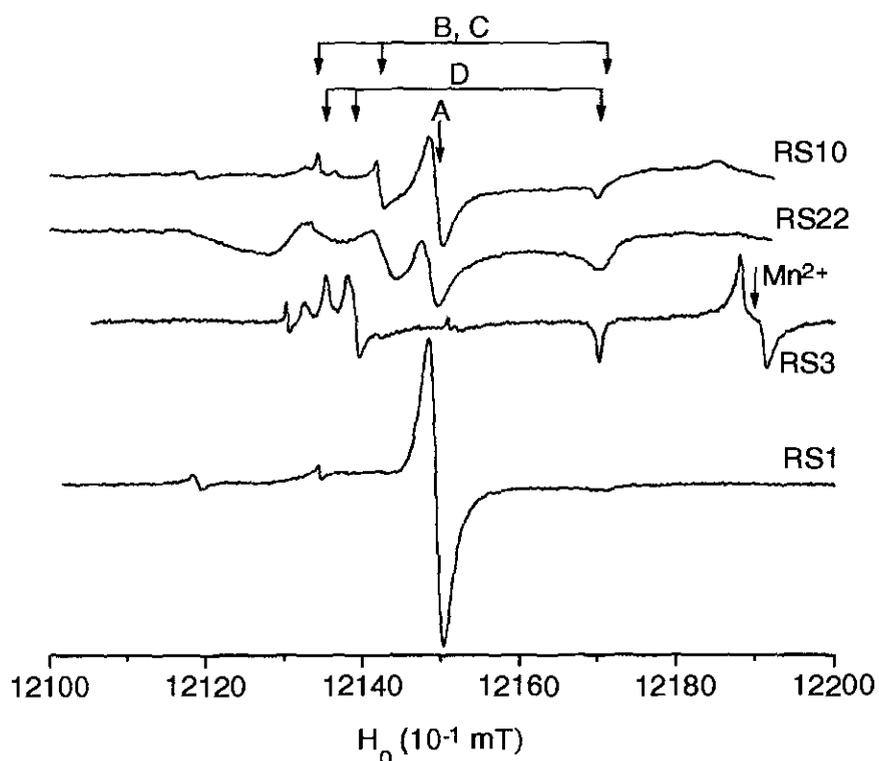


Fig. 4.2 – Espectros de bicarbonatos (amostras RS10, RS22, RS3 e RS1) obtidos em frequência de microondas de 34 GHz e a temperatura ambiente. Identificação das espécies CO_2^- .

As linhas da espécie CO_2^- com simetria ortorrômbica e largura de linha de 0,4 mT (espécie B) são bem resolvidas nos espectros de banda Q de todas as bioaragonitas irradiadas e apresentam um alargamento assimétrico em $g = g_{yy}$ e $g = g_{zz}$ (Fig. 4.2). Em algumas amostras, a alga RS22 e os corais RS1 e RS31, somente esta espécie e a espécie A são produzidas pela radiação. Além da espécie B, duas outras espécies com simetria ortorrômbica e larguras de linha de 0,1 mT, também associadas a radicais CO_2^- (espécies C e D), podem ser identificadas nos espectros obtidos em frequência de 34 GHz (Fig. 4.2). Os fatores-g e as larguras de linha, bem como os níveis de saturação com a potência de microondas, das espécies C e D estão listados na Tabela 4.1.

Em função da complexidade dos espectros dos biocarbonatos, o estudo, por RPE e ENDOR, dos radicais CO_2^- foi somente possível após a seleção das amostras que apresentavam espectros destas espécies bem mais intensos que os das demais (amostras RS1, RS22 e RS3). A espécie C não foi estudada por ENDOR porque apresenta, em todas as amostras, uma forte superposição com as linhas da espécie B.

4.3 – Estudo por ENDOR dos radicais CO_2^- em biocarbonatos.

Em carbonatos de cálcio, as interações superhiperfinas detectadas por ENDOR são atribuídas somente às impurezas da rede cristalina, já que os radicais são diluídos na estrutura e os isótopos mais abundantes (^{40}Ca , ^{12}C e ^{16}O) possuem spin nuclear nulo.

O estudo por ENDOR da espécie CO_2^- isotrópica (espécie A) foi dificultado pela não saturação do seu sinal no intervalo de potência de microondas fornecida pelo aparelho (até 200 mW), mesmo a baixas temperaturas ($T \sim 200$ K). Esta espécie não é observada a temperaturas abaixo de 190 K.

O espectro de ENDOR da espécie CO_2^- de linhas estreitas (amostra RS3; Fig. 4.3a) consiste de uma linha centrada na frequência de Larmor do próton livre ($\sim 14,4$ MHz), indicando que o spin do elétron desemparelhado interage apenas com prótons distantes (> 9 Å dos radicais).

A espécie CO_2^- de linhas largas possui um espectro de ENDOR complexo (amostras RS1 e RS22) em torno da frequência de Larmor do próton livre sugerindo que o spin do

elétron interage com prótons mais próximos do centro paramagnético (**Fig. 4.3b**). Este espectro pôde ser interpretado com o auxílio da técnica de “General Triple”. Bombeamentos em 13.45, 13.58, 13.84 MHz indicaram que o espectro de ENDOR é composto por pelo menos três dubletes superhiperfinos (**Fig. 4.4**) atribuídos a três grupos de prótons equivalentes chamados PA, PB e PC. As constantes superhiperfinas medidas foram 1.83 MHz (prótons PA), 1.55 MHz (prótons PB) e 1.15 MHz (prótons PC). Nenhuma variação do espectro de ENDOR com a posição do campo magnético aplicado no espectro de pó de RPE foi detectada, sugerindo que os tensores superhiperfinos seriam isotrópicos [52 - 54]. Ao mesmo tempo, verifica-se que as constantes de desdobramento superhiperfino são pequenas, indicando que o acoplamento hiperfino entre os prótons e o elétron desemparelhado possuem um caráter predominantemente dipolar [65, 85], podendo ser expresso pela relação:

$$A(\varphi) = \frac{2\pi g_e \beta_e g_n \beta_n}{hr^3} (3 \cos^2 \varphi - 1)$$

Pode-se perguntar como se resolve esta aparente contradição entre a isotropia observada do espectro de ENDOR e o caráter anisotrópico das interações dipolares. Uma forma de resolve-la é considerando-se que os prótons estejam quase esféricamente distribuídos em torno dos radicais CO_2^- [85].

As constantes superhiperfinas medidas correspondem à componente máxima do tensor dipolar, i.e., $A = A_{\parallel}$ para cada grupo de prótons. As linhas de ENDOR relativas à componente $A_{\perp} = A/2$ não são resolvidas no espectro de ENDOR devido à superposição com uma linha de matriz larga e intensa (**Figs. 4.3b - 4.4**). Portanto, as distâncias r entre os prótons e o elétron desemparelhado podem ser estimadas pela eq. (2.37), obtendo-se os valores listados na **Tabela 4.2**. Os prótons PA e PB pertencem a uma mesma molécula de água assimetricamente posicionada em relação ao centro paramagnético, porque a diferença entre suas constantes hiperfinas é pequena. Considerando-se que a maior parte da densidade de spin do elétron está concentrada no átomo de carbono (66%) [40, 42] do CO_2^- , as distâncias determinadas acima sugerem que o elétron desemparelhado interage com moléculas de água situadas provavelmente próximas aos sítios segundo (~ 5.0 Å) e terceiro vizinhos dos grupos CO_3^{2-} (~ 5.7 Å) na rede cristalina da aragonita (**Fig. 4.5**). Devido à existência de uma grande

quantidade de moléculas de água de cristalização na estrutura dos biocarbonatos [44, 86], uma distribuição quase esférica e uniforme de prótons em torno do radical pode ser obtida com no mínimo 6 moléculas de água localizadas no intervalo de 4 a 5 Å do centro paramagnético. Isto é, duas moléculas de água situadas ao longo de cada uma das três direções principais do tensor-g do CO_2^- (g_{xx} , g_{yy} , g_{zz}) formando um octaedro, com o radical no centro e com uma molécula de água em cada vértice.

Amostra RS22			
Grupo	$A_{//}$ (MHz)	A_{\perp} (MHz)	distância (Å)
PA	1.83	0.91	4.4 ± 0.1
PB	1.55	0.77	4.7 ± 0.1
PC	1.15	0.57	5.2 ± 0.3
Amostra RS1			
Grupo	$A_{//}$ (MHz)	A_{\perp} (MHz)	distância (Å)
PA	1.82	0.90	4.5 ± 0.1
PB	1.54	0.76	4.8 ± 0.1
PC	1.14	0.56	5.3 ± 0.3

Tabela 4.2 - Componentes do tensor superhiperfino e distâncias dos prótons ao elétron desemparelhado do radical CO_2^- determinadas a partir dos espectros de ENDOR e da relação (2.37). Amostras RS1 e RS22.

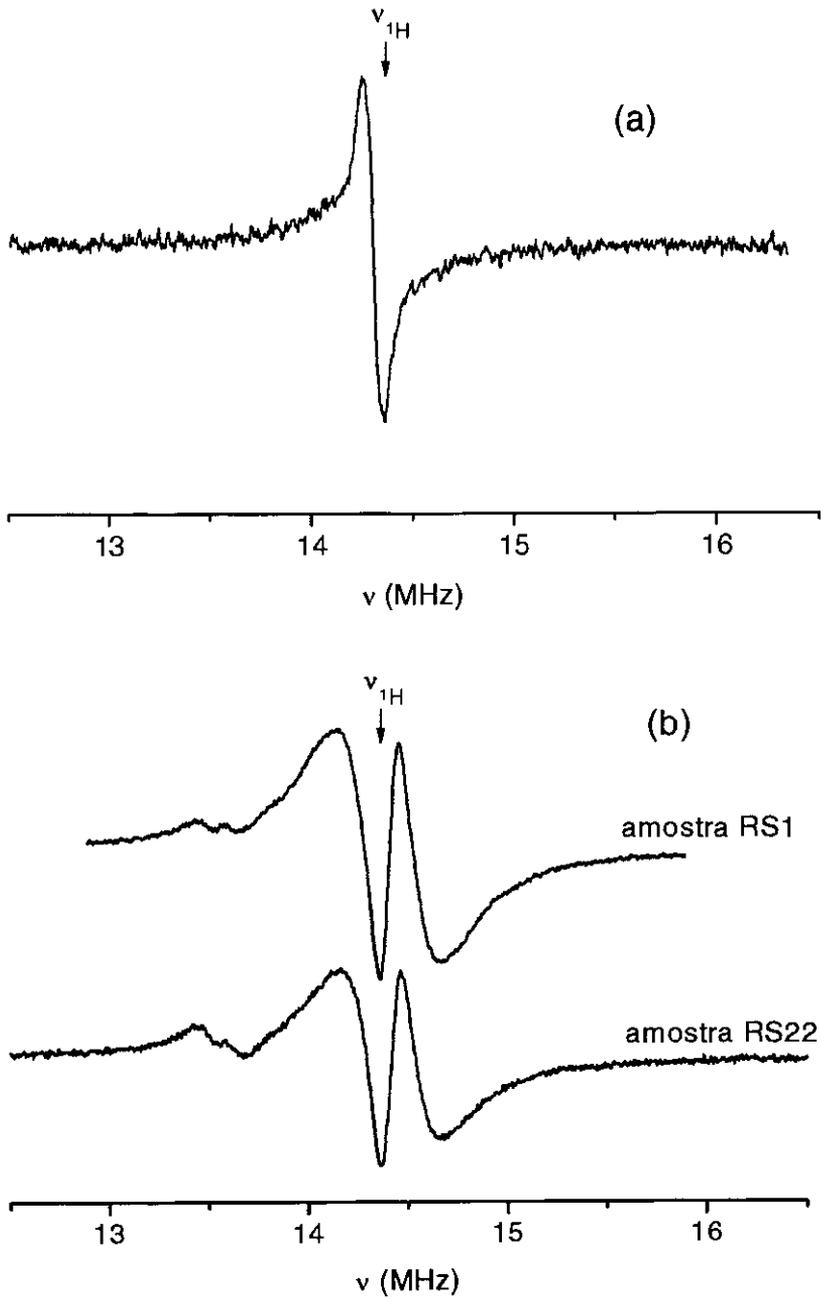


Fig. 4.3 - (a) Espectro de ENDOR da espécie CO_2^- de linhas estreitas na região de ^1H a $T = 80$ K (amostra RS3). (b) Espectros de ENDOR da espécie CO_2^- de linhas largas na região de prótons a $T = 40$ K nas amostras RS1 e RS22.

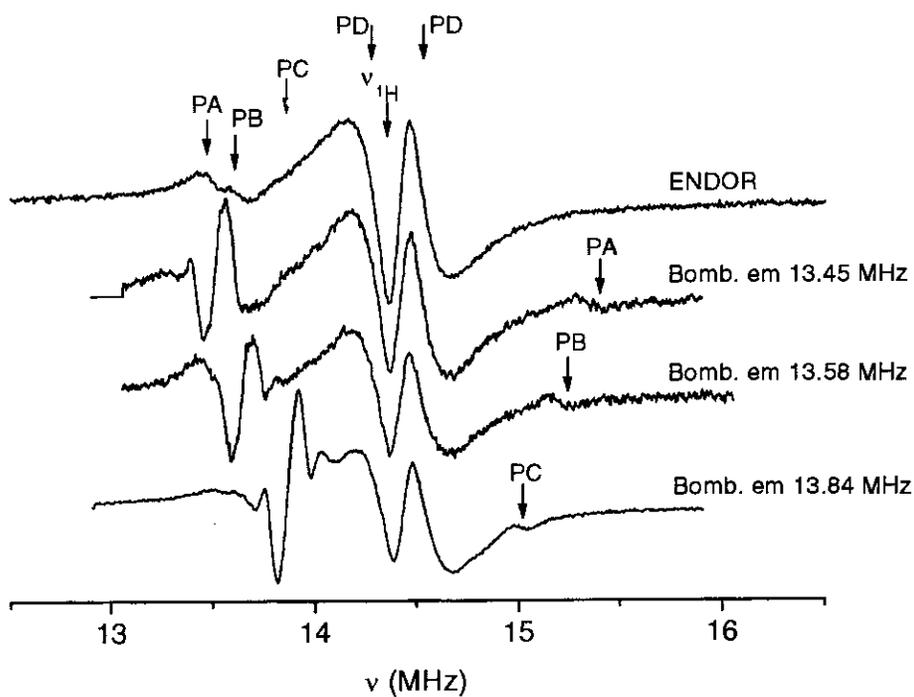


Fig. 4.4 - Espectros de ENDOR e “General Triple” da espécie B (amostra RS22) na região de ^1H a $T = 40\text{ K}$, mostrando os dubletes superhiperfinos PA, PB, PC e PD. As linhas com fase invertida nas regiões dos bombeamentos de “General Triple” são artefatos.

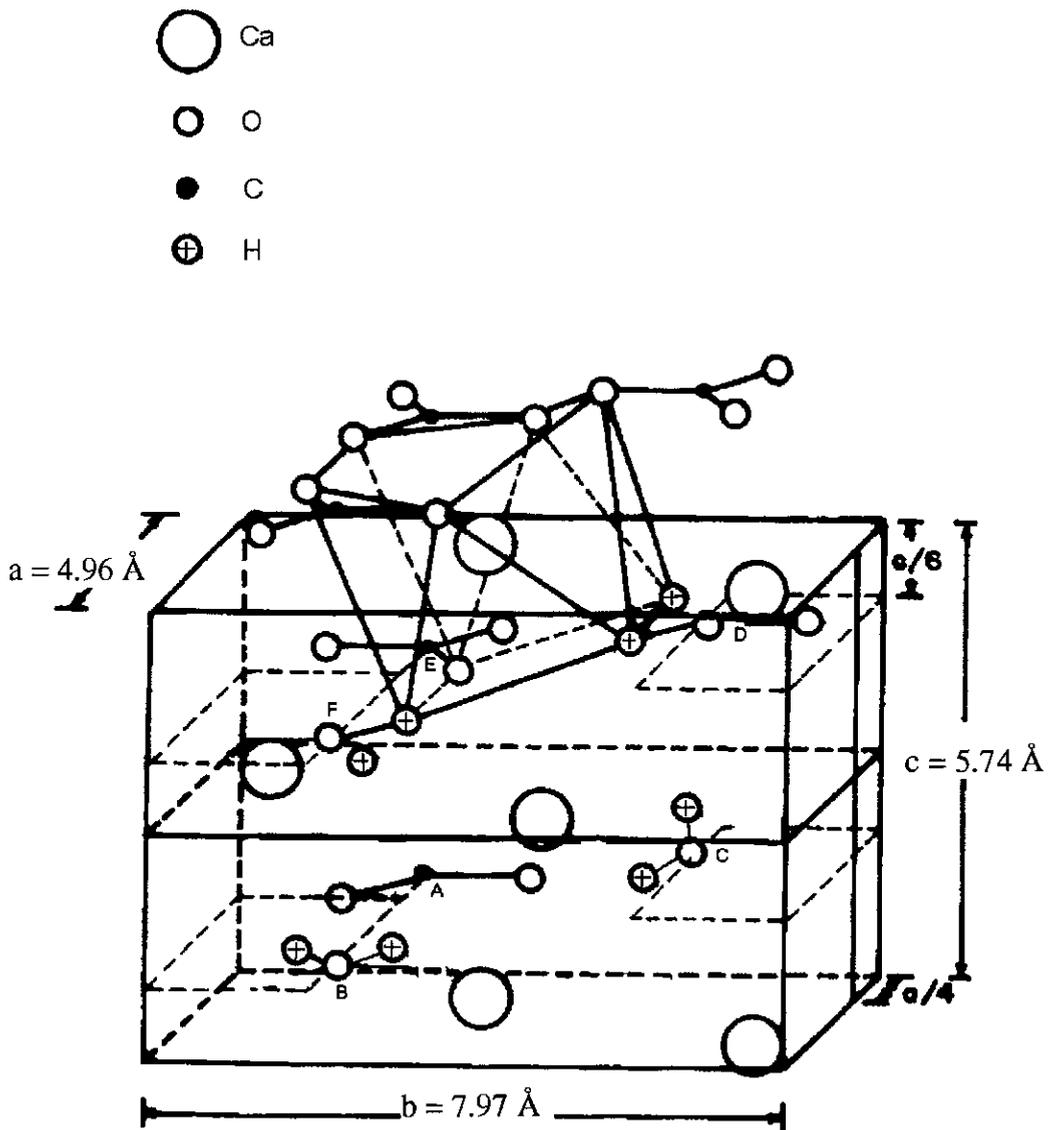


Fig. 4.5 – Estrutura cristalina da aragonita indicando as posições prováveis do radical CO_2^- e das moléculas de água.

4.3.1 - Simulação do espectro de ENDOR da espécie CO_2^- com simetria ortorrômbica e largura de linha igual a 0,4 mT.

A simulação do espectro de ENDOR da espécie CO_2^- com linhas largas (Fig. 4.6) confirma a interpretação dada anteriormente e revela a existência de um outro dublete superhiperfino (0.3 MHz) devido a um outro grupo de prótons (prótons PD), localizados a 9 Å do radical CO_2^- . As linhas de alta frequência dos dubletes PA, PB e PC somente são visíveis através de bombeamentos de “General Triple”. Estas diferenças de intensidade entre os ramos de baixa e alta frequência dos desdobramentos hiperfinos ocorrem quando relaxações cruzadas (ver item 2.5) dominam os mecanismos de relaxação dos spins eletrônicos e nucleares [87]. Os parâmetros da simulação do espectro de ENDOR da espécie B são mostrados na Tabela 4.3.

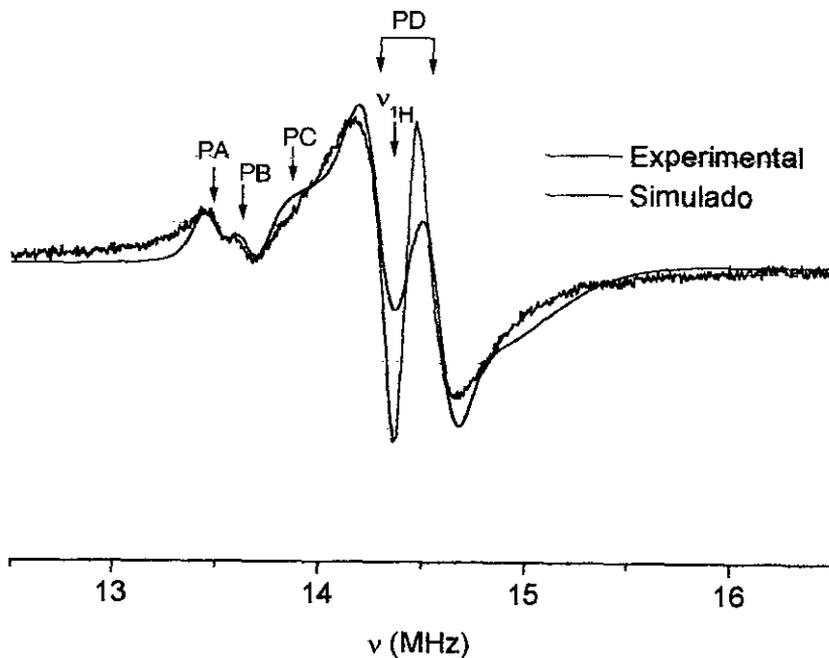


Fig. 4.6 - Simulação do espectro de ENDOR da espécie CO_2^- de linhas de RPE largas na região da frequência de Larmor do próton (amostra RS22).

Grupo de prótons	A_{\parallel} (MHz)	A_{\perp} (MHz)	distância (Å)	Γ (MHz)
PA	1.83	0.91	4.4 ± 0.1	0.10
PB	1.55	0.77	4.7 ± 0.1	0.10
PC	1.15	0.57	5.2 ± 0.3	0.11
PD	0.30	~ 0.15	> 9	0.09

Γ - Largura da linha de ENDOR.

Tabela 4.3 - Parâmetros da simulação do espectro de ENDOR da amostra RS22. Constantes de acoplamento superhiperfino dos prótons PA, PB, PC e PD e distâncias ao radical CO_2^- .

4.4 - Simulação dos espectros de RPE das espécies CO_2^- .

4.4.1 - Espécie CO_2^- de linhas de RPE estreitas (largura de linha = 0,1 mT).

A análise do espectro de ENDOR desta espécie mostrou que o elétron desemparelhado interage somente com prótons muito distantes (constantes superhiperfinas menores que 0.6 MHz). Em decorrência, os espectros de RPE de 9,5 GHz e 34 GHz (amostra RS3) desta espécie foram simulados a partir de um Hamiltoniano de spin composto somente pelo termo de interação Zeeman eletrônica:

$$\tilde{\mathcal{H}} = \beta_e \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H} \quad (4.1).$$

As simulações do espectro experimental, assim como os parâmetros do Hamiltoniano de spin, são mostrados na **Fig. 4.7** e na **Tabela 4.4**. Pode-se verificar que a largura de linha fundamental utilizada nas simulações do espectro experimental coincide com as medidas por Marshall et al. (1964) e Marshall e McMillan (1968) [41, 76], para as espécies CO_2^- e CO_3^{3-} formadas em monocristais de calcita mineral não hidratada. Segundo estes autores, estas espécies são formadas pela reação de decomposição dos grupos carbonatos e captura eletrônica por estes grupos, respectivamente. No caso em estudo, a espécie CO_2^- de linhas

estreitas está provavelmente localizada na rede da biocalcita nos sítios dos grupos carbonatos.

Foi observada uma pequena variação de largura de linha entre os espectros obtidos em frequências de microonda de 9,5 GHz e 34 GHz, indicando a existência de uma dispersão nos valores principais do tensor-g do radical CO_2^- na estrutura da calcita (efeito g-strain). Esta dispersão é devida à existência de uma distribuição orientacional dos eixos g_{xx} , g_{yy} e g_{zz} das moléculas paramagnéticas [88]. O valor de g-strain para a espécie CO_2^- de linhas estreitas é de 0,04.

Amostra	Espécie	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	Γ (MHz)	g-strain	Interação Superhpf.	Forma de linha
RS3	D	2.00217	1.99705	2.00279	0.6	0.04	-	Lorentziana

Γ - Largura da linha de RPE.

Tabela 4.4 - Parâmetros do Hamiltoniano de spin da espécie CO_2^- com simetria ortorrômbica e linhas estreitas em biocarbonatos. Medidas efetuadas com a amostra a temperatura ambiente.

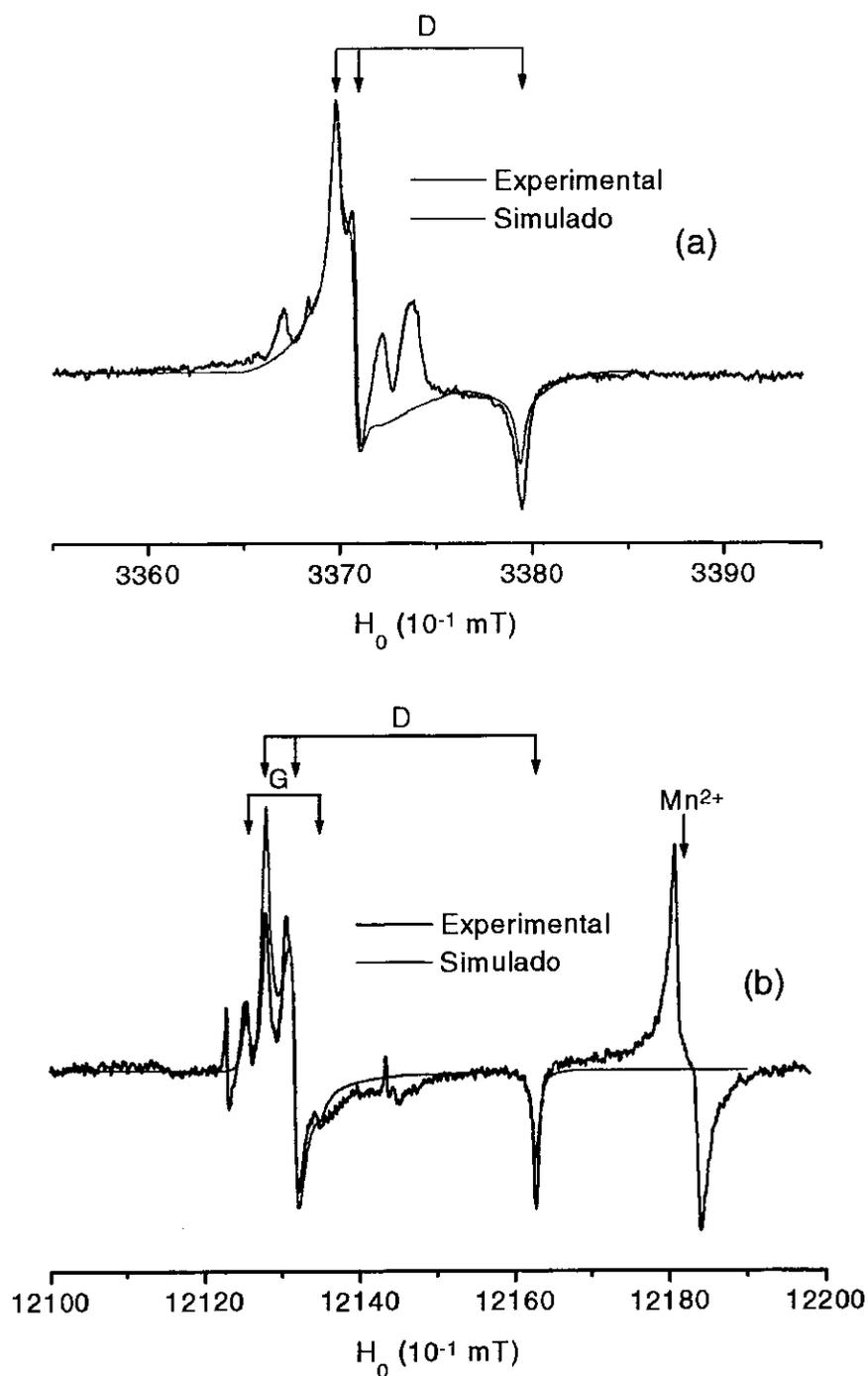


Fig. 4.7 - Simulação do espectro de RPE da espécie CO_2^- de linhas estreitas em (a) 9,5 GHz e (b) 34 GHz (amostra RS3). O espectro em 34 GHz também mostra a espécie CO_3^{3-} axial (amostra RS3).

4.4.2 - Espécie CO_2^- de linhas de RPE largas (largura de linha = 0,4 mT).

A interpretação do espectro de ENDOR da espécies CO_2^- de linhas largas, dada na seção 4.3, sugere que o espectro de RPE experimental pode ser obtido a partir da diagonalização do Hamiltoniano de spin dado por:

$$\tilde{\mathbf{H}} = \beta_e \bar{S} \cdot \tilde{g} \cdot \bar{H} + \bar{S} \cdot \sum_{ik} \tilde{A}_{ik} \cdot \bar{I}_{ik} \quad (4.2)$$

O primeiro termo descreve a interação Zeeman do spin do elétron desemparelhado \mathbf{S} com o campo magnético aplicado \mathbf{H} e o segundo termo descreve a interação superhiperfina do spin do elétron com o k-ésimo spin do próton não-equivalente \mathbf{I} que pertence ao i-ésimo grupo de prótons. O termo superhiperfino, por ser pequeno, é tratado como uma perturbação pelo programa QPOW que simula os espectros de RPE (ver ítem 3.5).

O Hamiltoniano de spin dado pela eq. (4.2) foi inicialmente diagonalizado considerando-se que o espectro experimental seria constituído por uma espécie ortorrômbica com $g_{xx} = 2,00166$, $g_{yy} = 1,99712$, $g_{zz} = 2,00333$, tensor superhiperfino anisotrópico determinado dos experimentos de ENDOR e General Triple, forma de linha Gaussiana e largura de linha fundamental de 0,6 MHz (usada na simulação da espécie CO_2^- de linhas estreitas). Os espectros simulados com estes parâmetros não conseguem ajustar os espectros experimentais da espécie CO_2^- de linhas largas, mesmo se muitos prótons de cada grupo (mais de 10 prótons) forem considerados nas simulações. Além disso, o alargamento assimétrico da linha em $g = g_{yy}$ e $g = g_{zz}$ (ver Fig. 4.2) não pôde ser bem simulado com a hipótese de uma só espécie ortorrômbica (Fig. 4.8), mesmo levando-se em consideração a existência do efeito g-strain. Este resultado indicou que o espectro experimental é constituído por duas espécies com fatores g_{zz} e g_{yy} e larguras de linha ligeiramente diferentes.

A melhor simulação dos espectros em 9,5 e 34 GHz foi então obtida (Fig. 4.9) supondo-se a existência de i) duas espécies CO_2^- ortorrômbicas (espécies B1 e B2) e ii) interações superhiperfinas com 6 prótons PA, 6 prótons PB e 10 prótons PC. A composição das espécies B1 e B2 no espectro simulado total é de 57% para B1 e de 43% para B2. Os parâmetros das simulações são mostrados na Tabela 4.5. A possibilidade de ocorrência de

uma espécie CO_3^{3-} [77] foi rejeitada porque nenhuma linha na vizinhança de $g = 2,0015$ foi observada no espectro experimental desta amostra obtido em 34 GHz.

Das simulações dos espectros experimentais, pode-se verificar que as interações superhiperfinas não-resolvidas contribuem em aproximadamente 4,8% e 3% para o alargamento das linhas das espécies B1 e B2, respectivamente. Os efeitos destas interações podem ser observados através de um pequeno alargamento em ambos os extremos do espectro e um rebaixamento do espectro em campos entre g_{xx} e g_{yy} , como mostrado na **Figs. 4.9(a) - (c)**. Além disso, nenhuma variação da largura de linha da espécie CO_2^- de linhas largas com a temperatura (100 - 300 K) foi observada, indicando que os radicais CO_2^- associados a esta espécie não são sujeitos a movimentos de rotação. Estes resultados mostram que a diferença entre as larguras de linha das espécies B e D não é devida a interações hiperfinas não-resolvidas do centro paramagnético com spins nucleares das vizinhanças.

Amostra	Espécie	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	Γ (MHz)	g-strain	Interação Superhpf.	Forma de linha
RS22	B1	2.00166	1.99712	2.00333	4.0	-	^1H	Gaussiana
RS22	B2	2.00166	1.99740	2.00330	6.4	-	^1H	Gaussiana
RS22	A	2.00070	2.00070	2.00070	5.8	-	-	Lorentziana

Γ - Largura da linha de RPE.

Tabela 4.5 - Parâmetros do Hamiltoniano de spin das espécies CO_2^- ortorrômbica de linhas largas e isotrópica a temperatura ambiente em biocarbonatos.

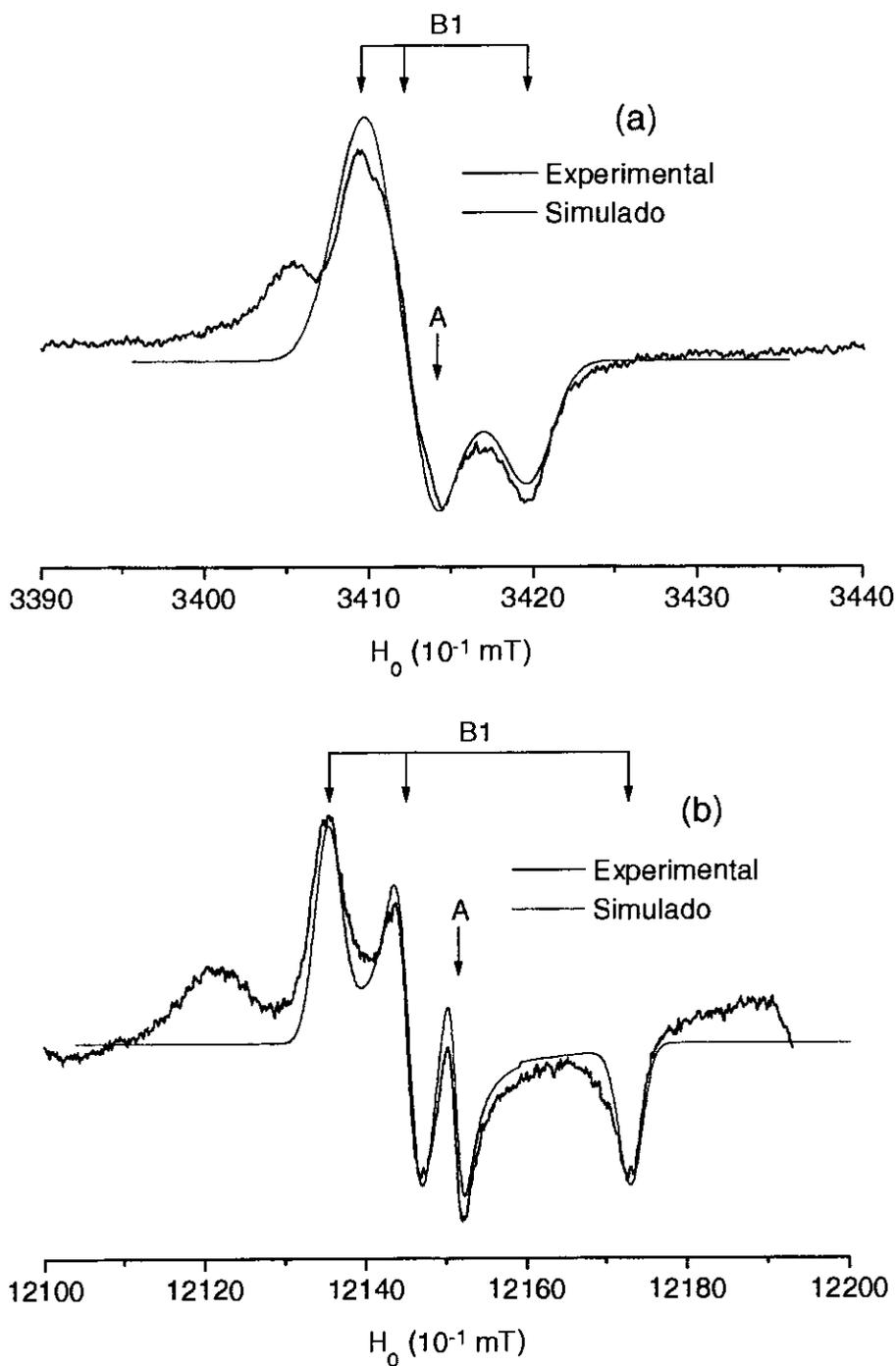


Fig. 4.8 - Simulação do espectro de RPE da espécie B em (a) 9,5 GHz e (b) 34 GHz (amostra RS22) considerando apenas a espécie B1 e as interações superhiperfinas PA, PB e PC. A espécie CO_2^- isotrópica também foi considerada e seus parâmetros de simulação são mostrados na **Tabela 4.5**.

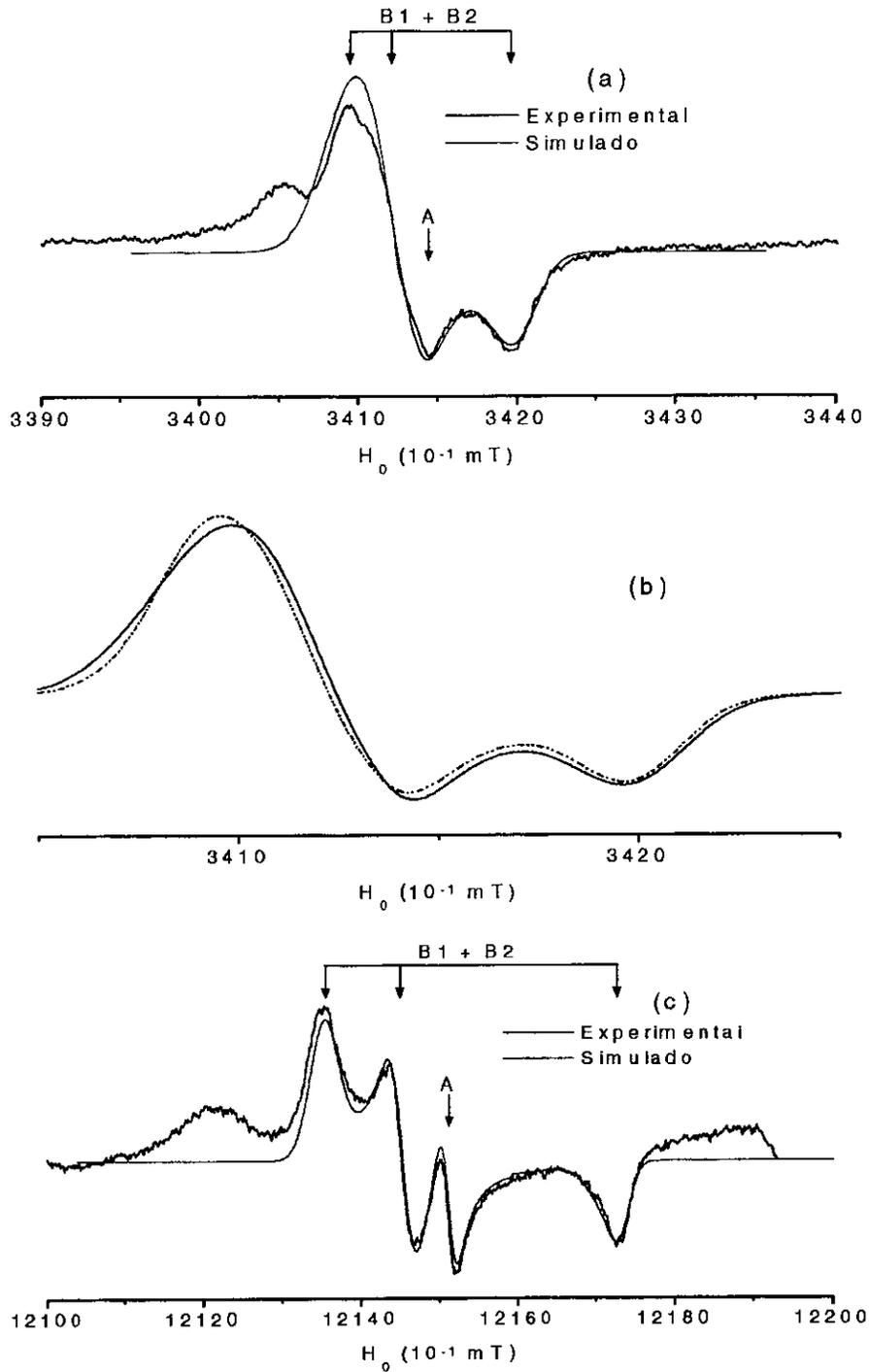


Fig. 4.9 - Simulação do espectro de RPE da espécie B em (a) 9,5 GHz e (c) 34 GHz (amostra RS22) considerando B1 + B2 e as interações superhiperfinas PA, PB e PC. (b) Espectros de RPE simulados da espécie B (B1 + B2) em 9,5 GHz com (linha sólida) e sem (linha tracejada) as interações superhiperfinas com os prótons.

4.5 - Comportamento das espécies CO_2^- frente ao aquecimento isotérmico.

Uma amostra de coral aragonítico (RS1), em cujo espectro de RPE a espécie CO_2^- ortorrômbica de linhas largas está bastante presente, foi aquecida a 300°C por 3 h. Observou-se que o sinal desta espécie foi totalmente destruído após o aquecimento. Após a reirradiação e a medida de RPE da amostra, verificou-se que esta espécie não foi mais produzida pela radiação dando lugar à espécie CO_2^- de linhas estreitas, como mostra a **Fig. 4.10(a)**. O espectro de ENDOR desta espécie apresenta duas linhas estreitas de 0,13 MHz e 0,14 MHz de largura, centradas em 13,5 MHz (^{19}F) e 14,4 MHz (^1H), respectivamente (**Fig. 4.10b**). Estas linhas são associadas a núcleos distantes ($> 8 \text{ \AA}$) do centro paramagnético, reforçando a hipótese de que a espécie de linhas estreitas está localizada na estrutura da aragonita e não está associada a moléculas de água. Por outro lado, a espécie de linhas largas é mais instável, localizando-se provavelmente na superfície dos cristais e associada a águas de cristalização.

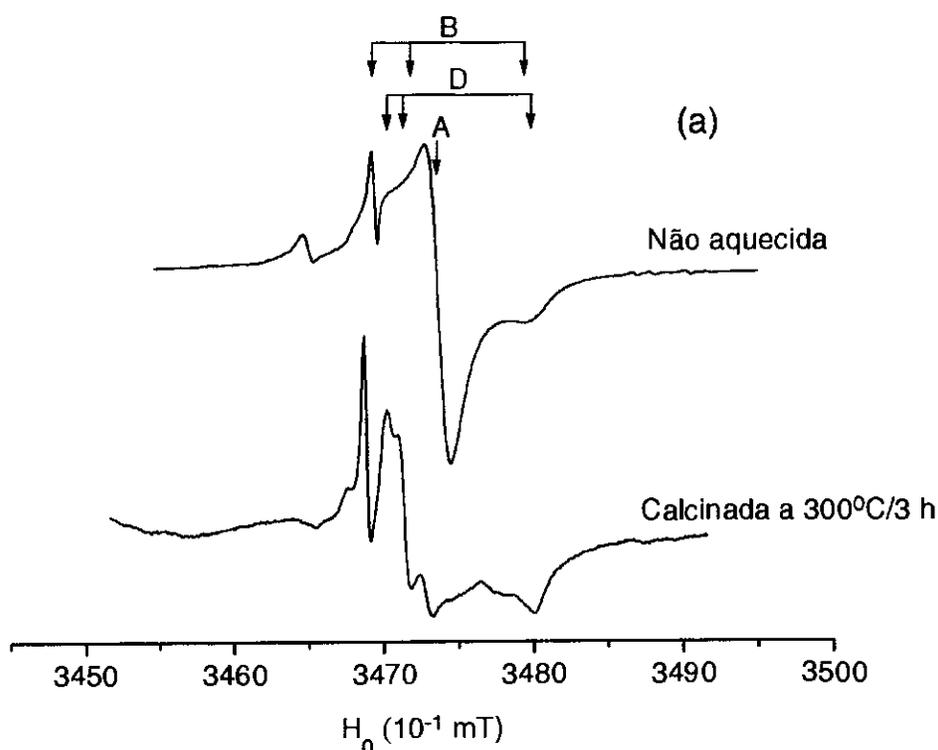


Fig. 4.10(a) - Espectros de RPE das amostras RS1 submetidas à irradiação e ao aquecimento e reirradiadas.

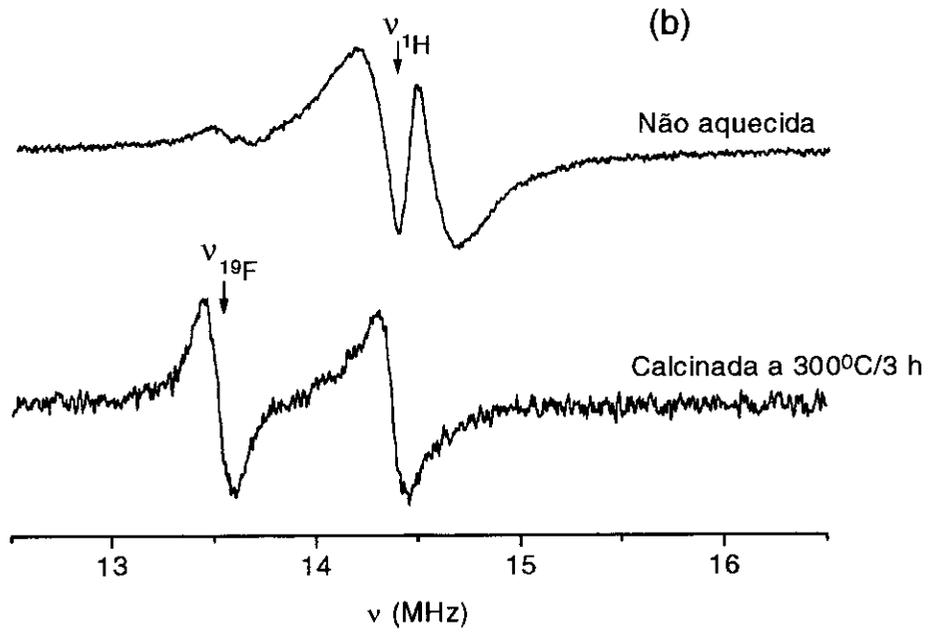


Fig. 4.10(b) - Espectros de ENDOR das amostras RS1 submetidas à irradiação e ao aquecimento e reirradiadas.

Capítulo 5

Estudo por RPE e ENDOR dos radicais CO_2^- e CO^- em hidroxiapatitas sintéticas e carbo-apatitas do tipo A e B

5.1 - Introdução.

A determinação da estrutura dos sítios dos grupos carbonatos na rede da hidroxiapatita é de grande importância biológica e médica, pois estes grupos contribuem para alterar a solubilidade das bioapatitas. Ao mesmo tempo, defeitos paramagnéticos formados por irradiação nas hidroxiapatitas carbonatadas têm sido propostos como indicadores de dose em aplicações da RPE na dosimetria e na datação geológica [28, 29, 75].

Os espectros de RPE de carbo-apatitas sintetizadas em laboratório e irradiadas são atribuídos a radicais O^- , O_3^- , CO_3^- , CO_3^{3-} , CO_2^- e CO^- [4, 5, 34, 89]. Estes íons podem ser formados a partir de grupos carbonatos (CO_3^{2-}) que substituem os grupos OH^- (sítio A) e os grupos PO_4^{3-} (sítio B), ou a partir de complexos adsorvidos na superfície dos cristais da apatita [4, 5, 23, 34, 36, 37, 38]. Algumas destas espécies, como o CO_2^- e o CO^- , podem ser produzidas a partir de moléculas de CO_2 do ar adsorvidas na superfície das amostras [34, 35]. Como nos biocarbonatos, foi observado que certas espécies como o CO_2^- são dotadas de movimento de rotação (espécie I3) [4, 5, 90].

Estudos por ENDOR, com hidroxiapatitas carbonatadas irradiadas, realizados por Moens et al. (1996) [37] e Van Doorslaer (1996) [38], localizaram, respectivamente, os radicais O^- e O_3^- no sítio A. Moens et al. (1994) [36], por sua vez, localizou por ENDOR o radical CO_3^{3-} no sítio B da hidroxiapatita. Moens et al. (1995) [90] estudou por ENDOR a espécie CO_2^- com simetria isotrópica ($g = 2.0007$) em amostras de carbo-hidroxiapatita do tipo B.

Neste capítulo, estuda-se, com o auxílio de medidas de RPE em banda X e Q e ENDOR, os radicais CO_2^- e CO^- formados pela radiação γ em hidroxiapatitas não-carbonatadas

e em carbo-apatitas do tipo A e do tipo B. Localiza-se estes radicais na estrutura e propõe-se mecanismos de produção destas espécies com a radiação. O estudo das propriedades de rotação do radical CO_2^- será abordado no capítulo 6.

5.2 - Estudo por RPE e ENDOR dos radicais CO^\cdot e H-CO^\cdot na hidroxiapatita sintética não-carbonatada.

5.2.1 - O espectro de RPE das espécies CO^\cdot e H-CO^\cdot .

O espectro de RPE, a temperatura ambiente, das hidroxiapatitas não-carbonatadas e irradiadas a 4 kGy (amostra HAP) é formado por linhas pertencentes a duas espécies, ambas com simetria axial (**Fig. 5.1**). Uma destas espécies apresenta um espectro hiperfino decorrente da interação do spin do elétron desemparelhado com um spin nuclear igual a $\frac{1}{2}$. Os fatores-g, constantes hiperfinas e larguras de linha foram determinados a partir de simulações dos espectros de banda X e banda Q (**Tabela 5.1**).

Os fatores-g destas espécies são característicos de radicais CO^\cdot , de acordo com os trabalhos de Lunsford and Jayne (1966) [91] e Moens et al. (1991) [34]. Estes autores estudaram por RPE estes radicais adsorvidos na superfície de cristais de MgO e da carbo-apatita do tipo B, respectivamente (**Tabela 5.2**). Os valores das constantes de acoplamento hiperfino indicam que a segunda espécie pode ser atribuída a um radical CO^\cdot ligado a um próton provavelmente pertencente a um grupo hidroxila (espécie $^1\text{H-CO}^\cdot$) [13, 92].

Com o abaixamento da temperatura da amostra, verificou-se mudanças de fatores-g, larguras de linha (Γ) e constantes hiperfinas do próton ligado ao radical, como mostram a **Fig. 5.2** e a **Tabela 5.1**. Estas variações de largura de linha e fator-g com a temperatura podem ser devidas à movimentos de rotação do radical. De acordo com Lunsford and Jayne (1966) [91], a direção g_{zz} é paralela à direção da ligação C - O do radical e coincide com o eixo $g_{//}$ do mesmo, enquanto que a direção g_{\perp} é perpendicular a g_{zz} . As simulações indicaram a existência de uma distribuição dos fatores-g (g-strains) da espécie CO^\cdot .

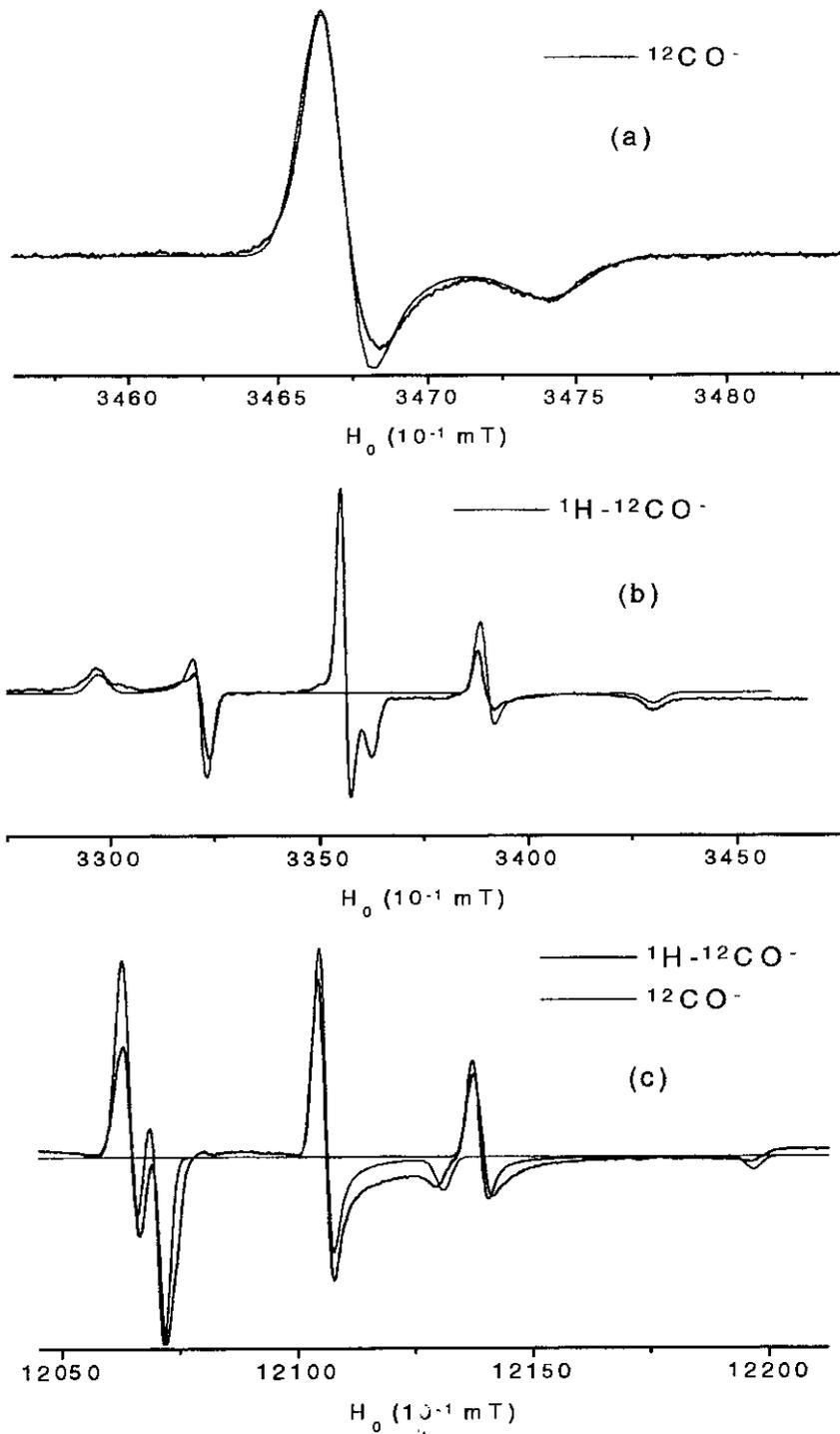


Fig. 5.1 - Simulação do espectro de RPE (a) da espécie $^{12}\text{CO}^\cdot$ em 9,5 GHz, (b) da espécie $^1\text{H}-^{12}\text{CO}^\cdot$ em 9,5 GHz e (c) das espécies $^{12}\text{CO}^\cdot$ e $^1\text{H}-^{12}\text{CO}^\cdot$ em 34 GHz a temperatura ambiente. Amostra HAP.

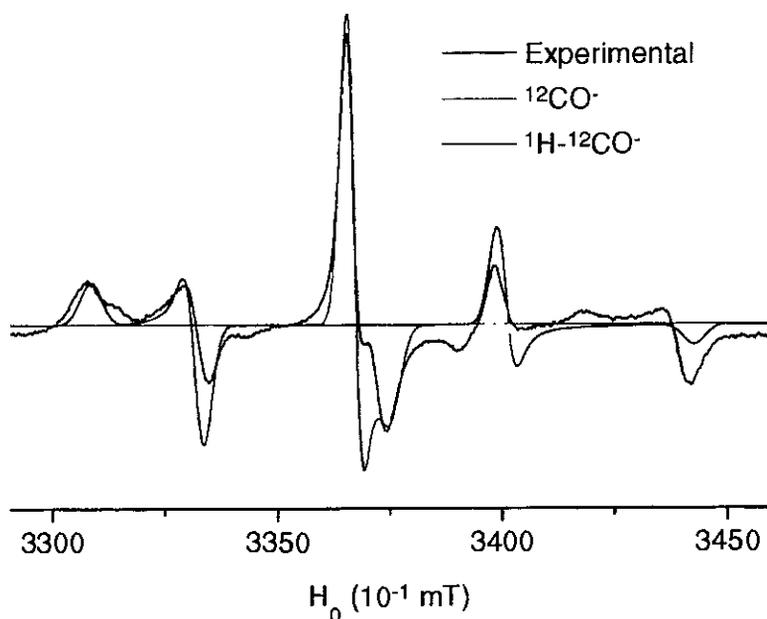


Fig. 5.2 - Espectros de RPE das espécies $^{12}\text{CO}^\bullet$ e $^1\text{H}-^{12}\text{CO}^\bullet$ em 9,5 GHz obtidos a 20 K. Amostra HAP.

Espécie CO^\bullet							
T (K)	g_{\perp}	g_{\parallel}	$\Gamma_{\text{RPE}\perp}$ (MHz)	$\Gamma_{\text{RPE}\parallel}$ (MHz)	a_{\perp} (MHz)	a_{\parallel} (MHz)	Forma de linha
T. A.	2.00610	2.00185	2.3 (0.12)	4.0 (0.10)	-	-	Gaussiana
20	2.00650	2.00130	5.8 (0.12)	7.5 (0.10)	-	-	Gaussiana
Espécie H-CO^\bullet							
T (K)	g_{\perp}	g_{\parallel}	$\Gamma_{\text{RPE}\perp}$ (MHz)	$\Gamma_{\text{RPE}\parallel}$ (MHz)	a_{\perp} (MHz)	a_{\parallel} (MHz)	Forma de linha
T. A.	2.00610	2.00187	2.5 (0.12)	4.2 (0.10)	188	373	Gaussiana
20	2.00646	2.00130	6.8 (0.12)	7.9 (0.10)	189	376	Gaussiana

$\Gamma_{\text{RPE}\perp}$, $\Gamma_{\text{RPE}\parallel}$ - Larguras de linha de RPE em g_{\perp} e g_{\parallel} , respectivamente; as quantidades em parênteses são g-strains; a_{\perp} e a_{\parallel} são as componentes do tensor hiperfino do próton ligado ao radical CO^\bullet (espécie $^1\text{H-CO}^\bullet$).

Tabela 5.1 - Parâmetros do Hamiltoniano de spin das espécies CO^\bullet e H-CO^\bullet a temperatura ambiente (T. A.) e a 20 K. Amostra HAP.

Material	g_1	g_2	g_3	A_1 (mT)	A_2 (mT)	A_3 (mT)	Sat. (mW) *	Ref.
CO ₃ - Hap	2.0058	2.0041	2.0023	-	-	-	0.5	34
MgO	2.0055	2.0055	2.0021	2.7	1.1	0	1	91
Hap	2.0060	2.0060	2.0020	-	-	-	1	n.t.

* Potência de microondas na qual o sinal começa a saturar;

n.t. → Este trabalho.

Tabela 5.2 - Fatores-g e constantes hiperfinas A do ¹³C para a espécie CO[•].

5.2.2 - Localização por ENDOR dos radicais CO[•] e H-CO[•] na estrutura da hidroxiapatita.

Os espectros de ENDOR foram obtidos, a 10 K e a 20 K, nas posições do espectro de RPE de $g \approx 2.0066$ (g_{\max}) a $g \approx 2.0013$ (g_{\min}), correspondendo às espécies ¹²CO[•] e ¹H-CO[•]. Um espectro de ENDOR típico, obtido a 20 K, é mostrado na **Fig. 5.3**. Pode-se observar que este espectro consiste de duas ressonâncias em torno da frequência Zeeman nuclear do fósforo (³¹P; ~5.8 MHz) e do próton (¹H; ~14.4 MHz).

Um exame detalhado do espectro de ENDOR nas regiões dos prótons e dos núcleos de fósforo revela variações das interações superhiperfinas com a mudança da posição do campo magnético aplicado no espectro de RPE, no intervalo de $g = 2,0066$ a $g = 2,0013$ (princípio da seleção de orientações moleculares). Estas variações, experimentais obtidas a 10 K e simuladas, são mostradas nas **Figs. 5.4 - 5.5** para as interações com os prótons e **Figs. 5.6 - 5.7** para as interações com os núcleos de ³¹P. Estes espectros foram interpretados a partir das variações angulares das linhas de ENDOR quando o espectro é obtido em diferentes posições do campo magnético no espectro de RPE da espécie (ver item 2.7). As variações angulares permitem identificar os dubletes superhiperfinos pertencentes a um mesmo grupo de núcleos. Desta forma, identificou-se dois grupos de prótons não-equivalentes (H1 e H2) e três grupos de núcleos de ³¹P não-equivalentes (P1, P2 e P3). Para se interpretar o espectro de ENDOR na região do fósforo foi ainda necessário utilizar a técnica de “General Triple” (**Fig. 5.8**), além dos experimentos de variação angular. Os valores das componentes dos tensores superhiperfinos para estes grupos de núcleos, obtidas com o auxílio das simulações dos espectros, são listados na **Tabela 5.3**.

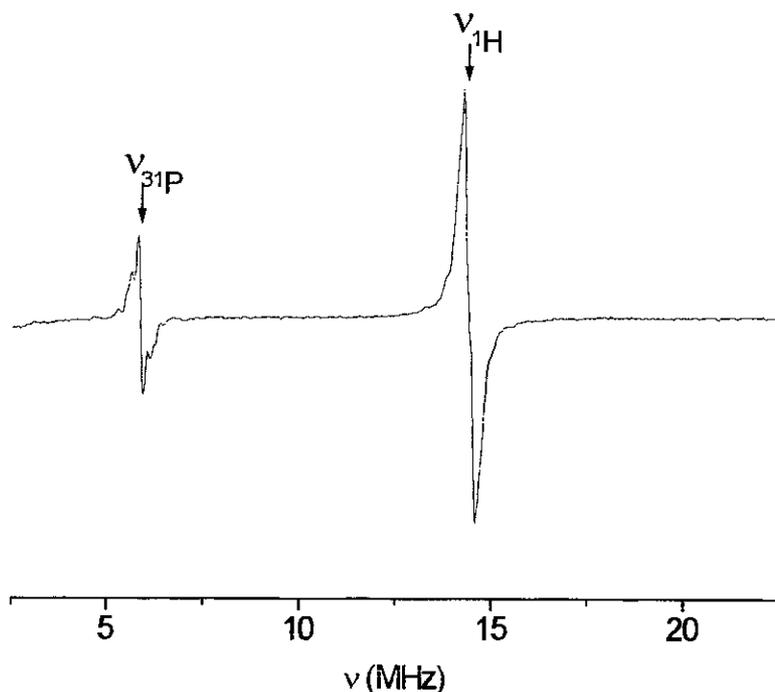


Fig. 5.3 - Espectro de ENDOR típico da espécie $^{12}\text{CO}^-$ obtido a 20 K. Amostra HAP.

5.2.2.1 - Interação com ^1H .

A figura 5.4 mostra a variação angular das interações superhiperfinas com prótons para seis posições do campo magnético. O sinal largo (largura $\Gamma = 0,35$ MHz) e intenso centrado na frequência Zeeman do próton livre é associado a prótons muito distantes do radical (prótons de matriz). A componente $A_{//}$ do grupo H1 é melhor observada em $g \cong 2,0063$, enquanto que a componente A_{\perp} é mais proeminente em $g \cong 2,0014$. Os valores estimados destas constantes superhiperfinas são $A_{//} = 2,15$ MHz e $A_{\perp} = 1,06$ MHz. Para o grupo H2, as componentes $A_{//}$ e A_{\perp} são mais pronunciadas em $g \cong 2,0014$ e $g \cong 2,0065$, respectivamente, e foram estimadas em $A_{//} = 0,36$ MHz e $A_{\perp} = 0,18$ MHz. Simulações dos espectros de ENDOR na região de ^1H , correspondentes a três posições de campo selecionadas (Fig. 5.5), forneceram valores mais precisos das constantes superhiperfinas dos grupos H1 e

H2. A partir destes valores, obteve-se, através das eqs. (2.32, 2.36, 2.37), as distâncias do elétron desemparelhado aos prótons (r) e as suas orientações (θ_N), que são mostradas na Tabela 5.3. Os valores de θ_N são medidos relativamente ao eixo $g_{//} = g_{zz}$ do radical CO^\cdot (ver Fig. 2.6). A direção de g paralela a A_{\perp} , para todos os grupos de núcleos identificados, é determinada somando-se $\pm 90^\circ$ a θ_N e substituindo-se o resultado na eq. (2.32).

O procedimento destas simulações, bem como do acompanhamento das variações angulares, principalmente dos dubletes de menor constante hiperfina como o dublete H2, foi dificultado pela interferência da linha da matriz ($\Gamma = 0.6$ MHz) e pela presença de linhas de outros dubletes de prótons, cuja variação angular não foi possível ser acompanhada. Estas dificuldades são as responsáveis pelas grandes incertezas na determinação dos valores de θ_N para os grupos H1 e H2 ($\pm 18^\circ$ e $\pm 5^\circ$, respectivamente). Além disto, um outro dublete de 0.16 MHz teve de ser introduzido nos cálculos para se obter um melhor ajuste da região central (próxima a frequência do próton livre) dos espectros de ENDOR, como mostra a Fig. 5.5.

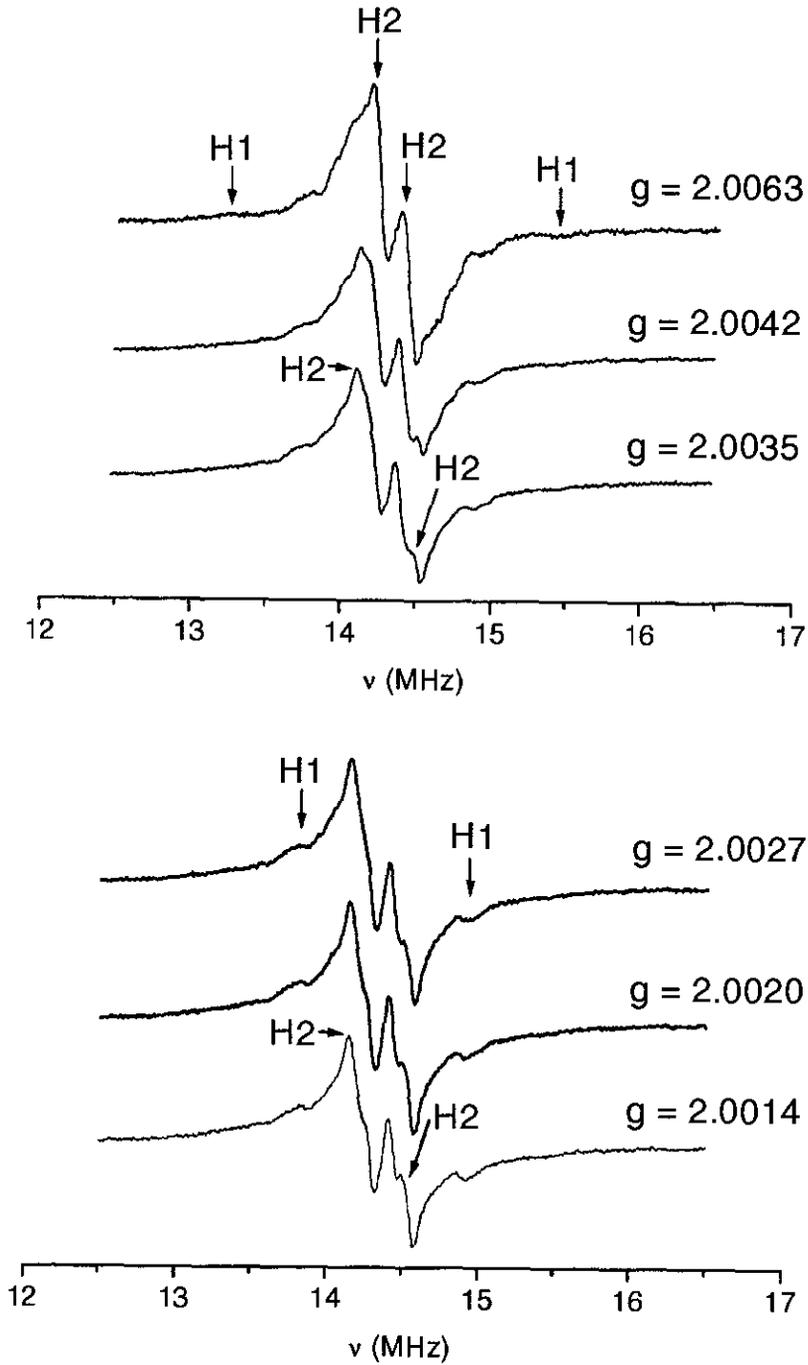


Fig. 5.4 - Variação angular das interações superhiperfinas do radical $^{12}\text{CO}^-$ com ^1H . $T = 10$ K. Amostra HAP.

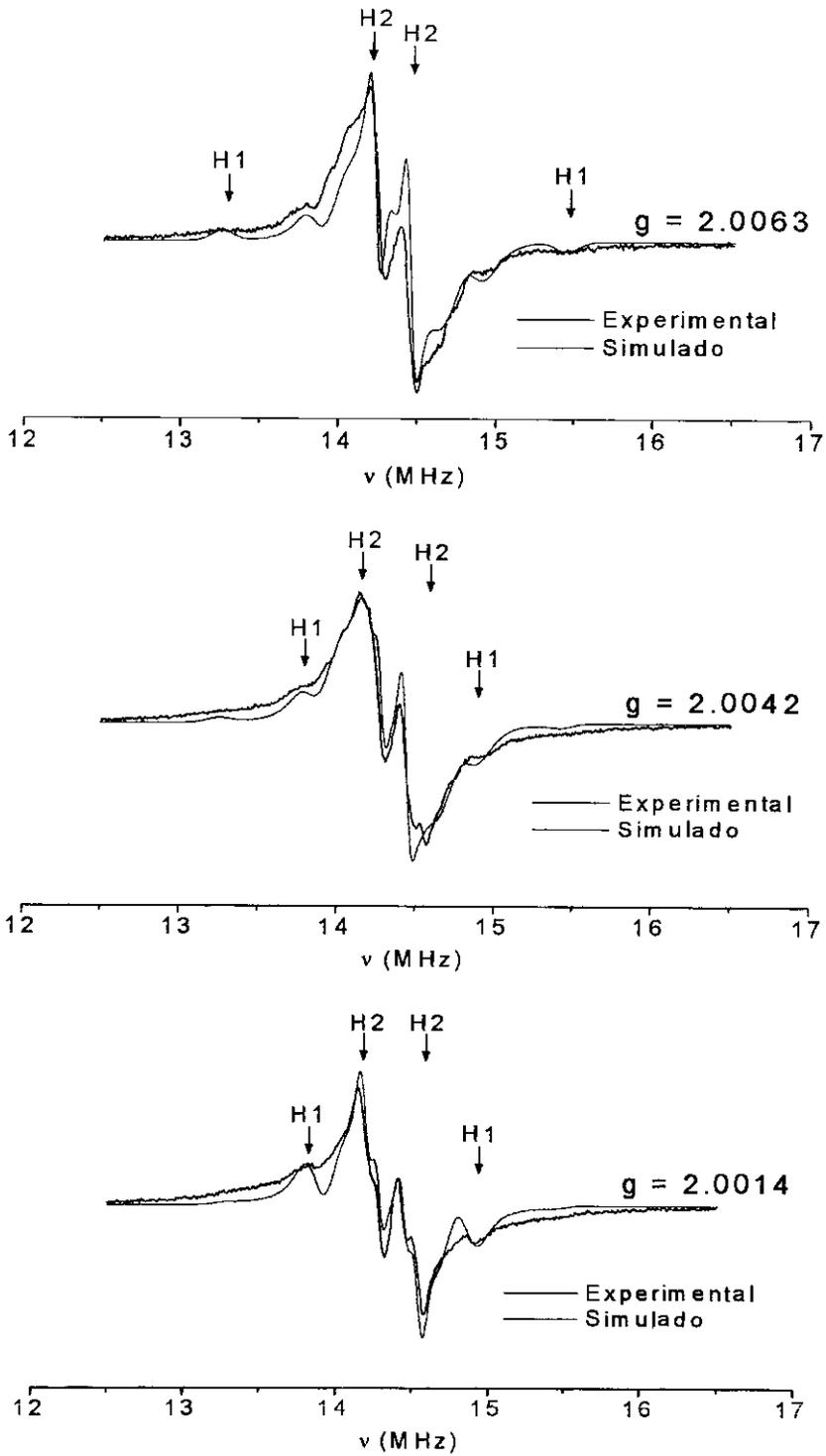


Fig. 5.5 - Comparação entre os espectros de ENDOR de ^1H simulados e experimentais para três posições de campo magnético aplicado. Todos os grupos de núcleos e o sinal da matriz estão somados. Amostra HAP. $T = 10\text{ K}$.

5.2.2.2 - Interação com ^{31}P .

A variação angular das interações com ^{31}P para seis posições de campo magnético é mostrada na **Fig. 5.6**. Uma linha intensa, de largura $\Gamma = 0,12$ MHz, centrada na frequência do núcleo livre também é observada nos espectros de ENDOR de ^{31}P , sendo associada a núcleos de fósforo muito distantes do centro paramagnético (fósforo da matriz). Os grupos **P1** e **P2** têm suas componentes A_{\parallel} melhor observadas em $g = 2.0066$, enquanto que as componentes A_{\perp} são mais intensas em $g = 2.0013$. Devido a uma forte superposição de linhas, somente foi possível estimar os valores de A_{\parallel} , ou seja, $A_{\parallel} = 1,16$ MHz (grupo P1) e $A_{\parallel} = 0,75$ MHz (grupo P2). A variação angular do grupo **P3** não foi detectada com facilidade, devido provavelmente a uma forte superposição com as linhas associadas ao grupo P2 e com a linha da matriz. De qualquer forma, assumiu-se que a componente A_{\parallel} é um pouco mais pronunciada na posição em $g \cong 2.0024$ (**Fig. 5.6**) e o seu valor e o do ângulo θ_N puderam ser estimados em 0,5 MHz e 27° . No entanto, devido à dificuldade de se observar a variação angular das ressonâncias do grupo P3, a incerteza em θ_N para esta família de núcleos de fósforo foi considerada muito grande ($\pm 25^\circ$). Esta incerteza é semelhante à encontrada por Moens et al. (1994) [36] para o mesmo grupo de fósforos ($r = 4,9$ Å) que interagem com o radical CO_3^{3-} localizado no sítio do grupo PO_4^{3-} em amostras de carbo-apatita. Segundo os mesmos autores, a orientação dos diferentes núcleos de fósforo (grupo P3) situados a ~ 5 Å do centro paramagnético pode variar de 10° a 50° em relação à direção g_{zz} do radical. Contudo, supôs-se que, por esta interação superhiperfina ser pequena e portanto essencialmente dipolar, o valor de A_{\perp} é metade de A_{\parallel} . Com esta suposição, foi possível determinar, através da **eq. (2.37)** a distância dos núcleos de fósforo ao radical paramagnético ($r = 5.1$ Å).

Da mesma forma que para as interações com os prótons, os espectros de ENDOR na região dos núcleos de fósforo, relativos a três posições de campo magnético selecionadas, foram simulados com todos os grupos de fósforos e a linha da matriz (**Fig. 5.7**). Com estas simulações, determinou-se valores mais precisos das constantes superhiperfinas dos grupos P1, P2 e P3 (**Tabela 5.3**). Estes valores das constantes hiperfinas foram utilizados na determinação das distâncias r e dos ângulos θ_N , que são mostrados na **Tabela 5.3**. Com também foi sugerido anteriormente, a simulação do grupo P3, superposta com as dos outros

grupos e com a da linha da matriz, foi muito difícil porque os desdobramentos superhiperfinos, principalmente o desdobramento correspondente à constante A_{\perp} , são consideravelmente pequenos, e por isto mais sujeitos à influência do sinal da matriz.

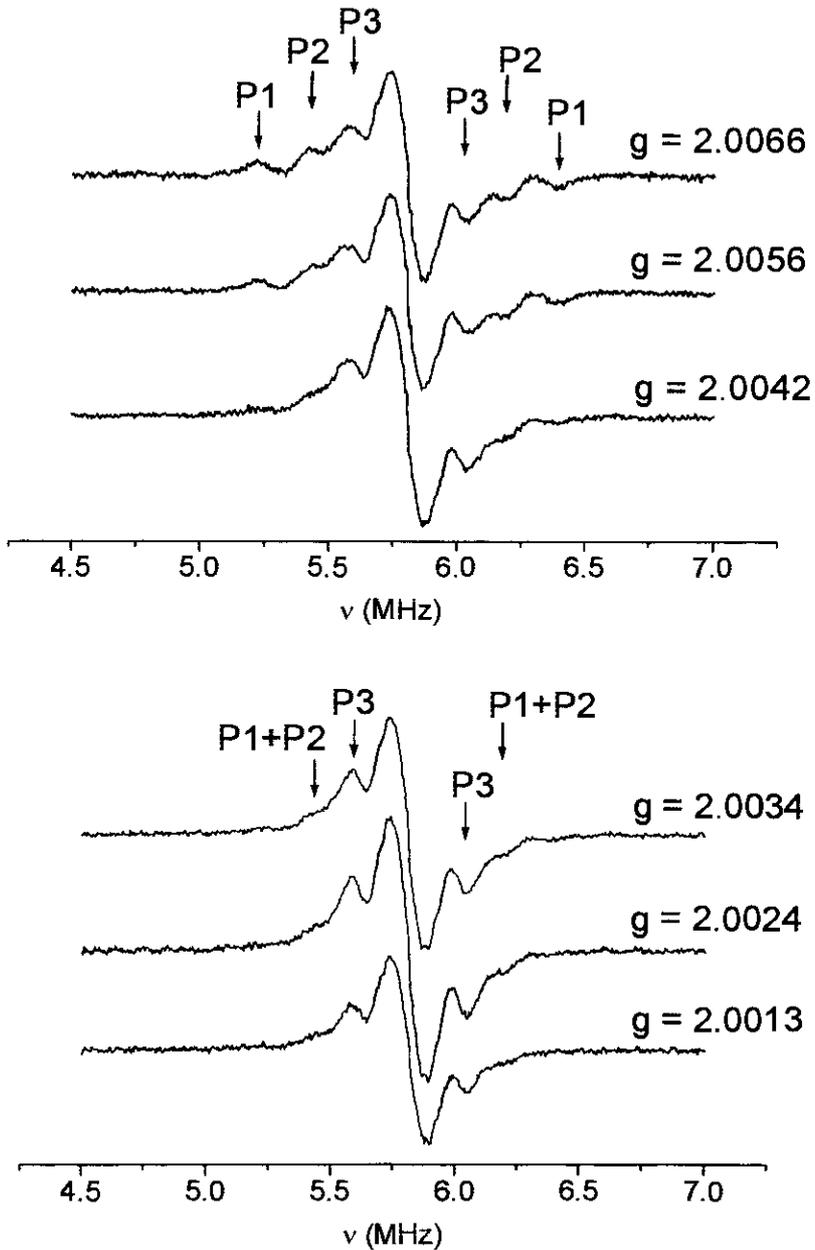


Fig. 5.6 - Variação angular das interações superhiperfinas do radical $^{12}\text{CO}^{\bullet}$ com ^{31}P . $T = 10\text{ K}$. Amostra HAP.

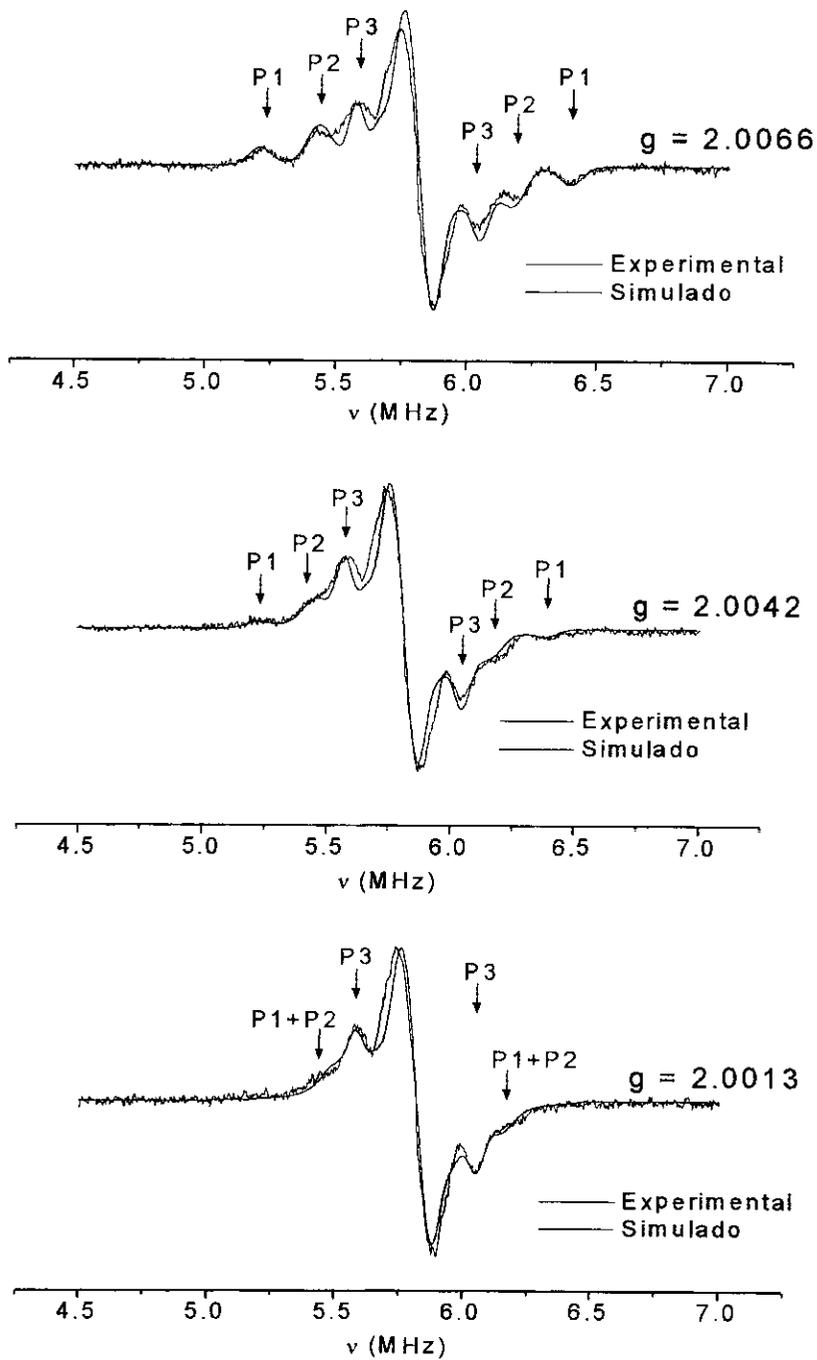


Fig. 5.7 - Comparação entre os espectros de ENDOR de ^{31}P simulados e experimentais para três posições de campo magnético aplicado. Todos os grupos de núcleos e o sinal da matriz estão somados. Amostra HAP. $T = 10\text{ K}$.

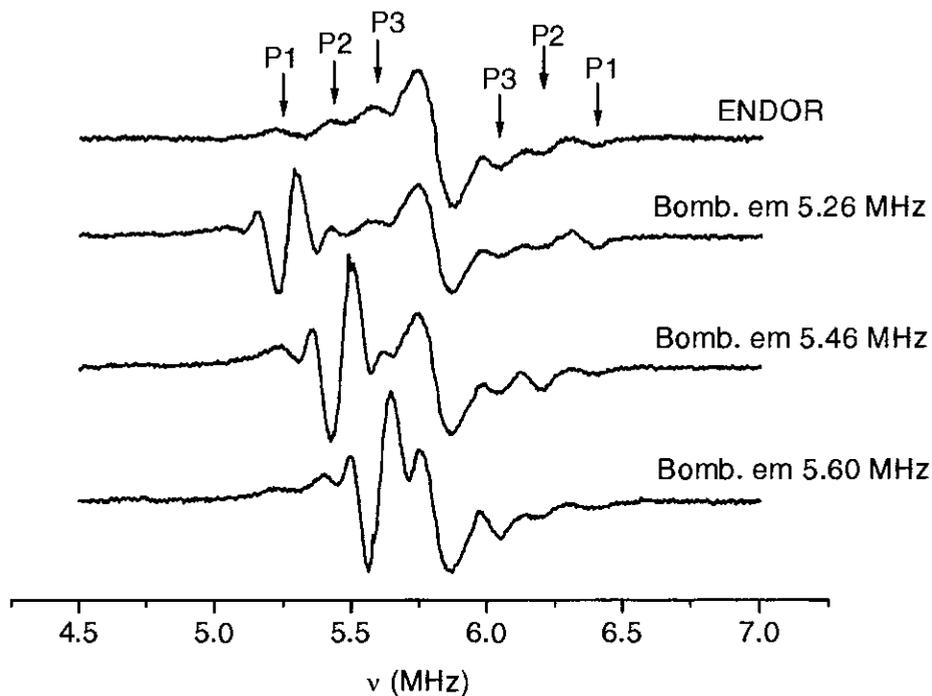


Fig. 5.8 - Espectros de ENDOR e General Triple da espécie $^{12}\text{CO}^-$ obtidos a 10 K (amostra HAP) na região de ^{31}P , mostrando os dubletes superhiperfinos P1, P2 e P3. As linhas com fase invertida nas regiões dos bombeamentos de General Triple são artefatos.

Grupo	Isótopo	$A_{//}$ (MHz)	A_{\perp} (MHz)	A_{iso} (MHz)	r (Å)	θ_N ($^\circ$)	Γ_{ENDOR} (MHz)
H1	^1H	2.20	0.95	0.10	4.2 ± 0.1	76 ± 18	0.100
H2	^1H	0.40	0.20	0.0	7.6 ± 0.3	8 ± 5	0.045
P1	^{31}P	1.20	0.54	-0.04	3.8 ± 0.1	90 ± 5	0.060
P2	^{31}P	0.77	0.38	0.0	4.4 ± 0.1	90 ± 5	0.060
P3	^{31}P	0.48	0.24	0.0	5.1 ± 0.4	27 ± 25	0.050

Tabela 5.3 - Constantes superhiperfinas (A_{\perp} , $A_{//}$, A_{iso}), distâncias (r), orientações (θ_N) e larguras de linha de ENDOR (Γ_{ENDOR}) dos grupos de prótons e núcleos de fósforo interagindo com o radical CO^- . Amostra HAP.

5.2.3 - Sítios dos radicais CO^- e HCO^- na rede da hidroxiapatita.

A localização dos radicais CO^- na rede da Hap pode ser deduzida dos resultados das variações angulares dos espectros de ENDOR apresentados no ítem anterior (**Tabela 5.3**). Uma descrição detalhada da estrutura cristalina das hidroxiapatitas pode ser encontrada em Kay et al. (1964) [67].

De acordo com medidas de difração de nêutrons [67], a distância de um determinado íon de fósforo (**P0**; $x = 0.400$, $y = 0.370$, $z = 0.250$) aos núcleos de fósforo mais próximos é 4.098 \AA (**P1** e **P2**), conforme mostra a **Fig. 3.3**. Esta distância é similar às encontradas por ENDOR para os grupos de fósforo P1 (distância P - C de 3.8 \AA) e P2 (distância P - C de 4.4 \AA). Portanto, estes grupos podem ser considerados como núcleos de ^{31}P primeiros vizinhos ao radical CO^- , localizado no sítio **B** (sítio do fósforo P0), assumindo-se que o átomo de carbono do radical está deslocado de aproximadamente 0.36 \AA em relação a posição do fósforo P0 ($x = 0.400$, $y = 0.370$, $z = 0.250$). Do contrário, estes dois grupos de fósforo, P1 e P2, seriam equivalentes. Um deslocamento semelhante foi também sugerido por Dowker e Elliot (1983) [93], para os átomos de carbono dos radicais CO_3^{2-} e CO_2 (0.41 \AA) em hidroxiapatitas tratadas térmicamente. De acordo com estes autores, estes átomos de carbono se situam numa das faces do tetraedro formado pelo grupo PO_4^{3-} , cujas distâncias O - O e P - O são 2.5 \AA e 1.5 \AA , respectivamente. Portanto, o radical CO^- substitue um grupo PO_4^{3-} na rede da hidroxiapatita, mas o seu átomo de carbono não necessariamente ocupa a posição do núcleo de fósforo P0.

O ângulo θ_N é medido em relação à direção $g_{//} = g_{zz}$ que, no caso do radical CO^- , coincide com a direção da ligação C - O (ver **Fig. 2.6**). Como θ_N é igual a 90° para os grupos de fósforo P1 e P2, o radical CO^- deve estar situado no sítio **B**, com a direção da ligação C - O orientada perpendicularmente ao plano que contém os fósforos P0, P1 e P2, como ilustra a **Fig. 5.9**. Esta direção é aproximadamente paralela ao eixo P0 - OI, onde OI corresponde à posição $x = 0.327$, $y = 0.484$, $z = 0.250$ (**Fig. 3.3**). Neste caso a direção da ligação C - O do radical deve ser perpendicular ao eixo c e paralela ao plano dos fósforos P4 e P5. Supondo que a espécie paramagnética estudada está situada próxima ao plano $z = \frac{1}{4}$ perpendicular a c, os dois núcleos de fósforo P1 e P2 estariam localizados nos planos logo acima e abaixo do radical ($z = -\frac{1}{4}$ e $z = \frac{3}{4}$), como mostra a **Fig. 5.9**.

O grupo **P3**, situado a 5.1 Å do carbono do radical, corresponderia, de acordo com os dados de ENDOR, aos núcleos de ^{31}P segundos vizinhos. Existem oito núcleos de fósforo segundos vizinhos distantes de 4.7 Å (P6), 5.0 Å (P7) e de 5.5 Å (P8) do radical. Quatro deles (P6 e P8) estariam localizados no mesmo plano do fósforo P0 ($z = \frac{1}{4}$), dois estão situados no plano acima ($z = \frac{3}{4}$; P7) e dois no plano abaixo ($z = -\frac{1}{4}$; P7) do plano que contém P0, como mostra a **Fig. 3.3**. Estas posições dos núcleos de fósforo segundos vizinhos formam ângulos θ_N que variam de 16° a 60° em relação a direção g_{zz} do radical. O valor de $\theta_N = 27^\circ$ está próximo do valor médio entre estas orientações. Com o deslocamento do carbono em relação ao plano $z = \frac{1}{4}$ (0.36 Å), as distâncias do radical aos fósforos P6 e P8 sofreriam uma variação de no máximo 0.01 Å, permanecendo, portanto, praticamente inalteradas. No entanto, a distância aos núcleos de fósforo P7 (5.0 Å) diminuiria para 4.8 Å para os fósforos P7 em $z = \frac{3}{4}$, e aumentaria para 5.2 Å para os fósforos P7 em $z = -\frac{1}{4}$ (**Fig. 5.9**). Esta última distância se aproxima da obtida por ENDOR para os fósforos segundos vizinhos (5.1 Å). Devido à forte superposição de linhas na região entre o dublete P2 e o sinal da matriz (**Figs. 5.6 e 5.7**), não foi possível identificar as linhas associadas às interações superhiperfinas com núcleos de fósforo distantes entre 4.7 Å e 5.0 Å do íon CO. As linhas superhiperfinas atribuídas aos fósforos P8 poderiam estar já superpostas a da matriz. A linha da matriz de fósforo é larga (~ 0.4 MHz) devido ao grande número destes íons localizados a mais de 5.5 Å do radical.

A distância de 4.2 Å determinada por ENDOR para os **prótons** mais próximos ao radical (grupo **H1**), mostrada na **Tabela 5.3**, é semelhante à distância (4.22 Å) entre o fósforo P0 e o próton da hidroxila, cujo átomo de hidrogênio se localiza no sítio (0,0,0.562), próximo ao plano $z = \frac{3}{4}$ (**Fig. 3.3**). Porém, com o deslocamento do radical mencionado anteriormente, esta distância diminuiria para 4.0 Å. Admite-se então a existência de uma pequena inclinação desta hidroxila de $\sim 12^\circ$ em relação ao eixo c da hidroxiapatita (**Fig. 5.9**).

O ângulo entre a direção P0 – H1 e a direção g_{zz} do radical (78°) é semelhante ao valor de θ_N determinado por ENDOR para os prótons H1 (76°). Deve-se destacar que não foi observado por ENDOR interação do elétron desemparelhado com o próton da hidroxila situada próxima ao plano $z = \frac{1}{4}$ (0,0,0.062), a uma distância de 3.8 Å do radical, indicando que na posição desta hidroxila existe uma vacância aniônica (**Fig. 5.9**).

O grupo de prótons H2 é formado por prótons localizados a 7.6 Å do centro paramagnético e orientados segundo um ângulo de 8° em relação ao eixo g_{zz} do radical. Estes

dados sugerem que estes prótons pertencem provavelmente a grupos hidroxilas localizados a aproximadamente 8 Å do sítio do radical paramagnético, próximos ao plano $z = 1/4$, mas em colunas de OH⁻ adjacentes (**Fig. 5.9**). Se estes prótons pertencessem às hidroxilas situadas em $z = -3/4$ e em $z = 5/4$, os valores das distâncias e dos ângulos θ_N seriam de 8.6 Å e 68^o.

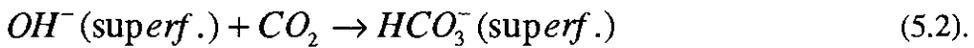
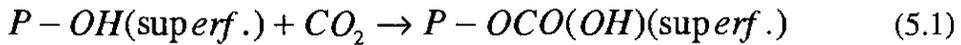
Poderia se perguntar se os radicais CO⁻ e HCO⁻ estariam localizados no sítio A na rede da hidroxiapatita. Se o átomo de carbono do radical estiver localizado na posição do átomo de hidrogênio da hidroxila, o próton mais próximo estaria situado a 3.44 Å do centro paramagnético. Se o mesmo carbono estiver localizado na posição do átomo de oxigênio da hidroxila, os núcleos de fósforo primeiro e segundo vizinhos estariam situados, respectivamente, a 3.65 Å e 4.78 Å de distância do radical. Neste caso, não seria observada a interação superhiperfina com núcleos de fósforo distantes de 4.4 Å do radical paramagnético (grupo P2). Outro resultado que descarta a hipótese de localização do radical no sítio A é o de que as variações angulares dos grupos P1 e P2 são semelhantes (**Fig. 5.6**), de forma que as componentes A_{\parallel} para ambos ocorrem com mais intensidade na mesma posição de fator-g ($g = 2.0066$), fazendo com que os ângulos θ_N sejam iguais para os dois grupos (90^o). Isto significa que os dois grupos de fósforos P1 e P2 estão orientados perpendicularmente à direção da ligação C - O do radical. Se o radical estivesse no sítio A, ele interagiria com três fósforos a 3.86 Å e três fósforos a 4.22 Å de distância, situados acima e abaixo, respectivamente, do átomo de carbono. Nesta posição, a direção C - O do radical não poderia fazer um ângulo de 90^o com todos eles ao mesmo tempo. Além disto, para esta localização, interações com núcleos de fósforo situados em torno de 5.0 Å do radical não poderiam ser observadas. Estes resultados não correspondem aos obtidos a partir das medidas de ENDOR.

Considerações semelhantes podem ser feitas com relação ao radical HCO⁻ no sítio A. Neste caso, o carbono estaria ligado a um íon hidroxila, formando um grupo C-OH. Os valores de θ_N para os prótons e fósforos mais próximos seriam de aproximadamente 0^o e 70^o, respectivamente.

Da discussão acima, pode-se fazer algumas considerações sobre os sítios ativos da hidroxiapatita, onde os radicais CO⁻ e HCO⁻ estariam ligados. A primeira delas seria a formação do radical CO⁻ a partir de impurezas de CO₃²⁻, provavelmente incorporadas à estrutura da hidroxiapatita durante a preparação das amostras. Esta hipótese é improvável, pois os grupos CO₃²⁻ são precursores de radicais CO₂⁻ e não CO⁻, como se verifica nas

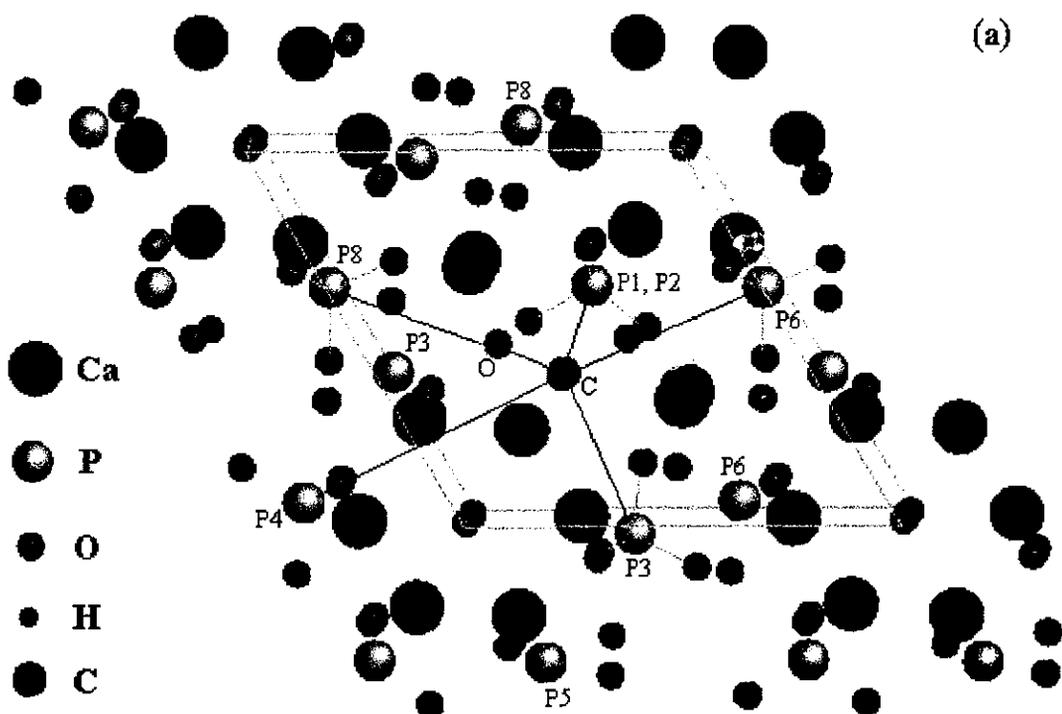
amostras de hidroxiapatita carbonatada do tipo B irradiadas [3, 4, 5, 34, 35].

A segunda possibilidade seria a formação dos íons CO^\cdot e HCO^\cdot a partir de moléculas de CO_2 , adsorvidas na superfície dos cristais durante a preparação do material, ou durante a sua estocagem. Ishikawa et al. (1992, 1993) [13, 14] estudaram por FTIR a adsorção de moléculas de CO_2 em hidroxiapatitas dopadas com Sr, e concluíram que os grupos P-OH e OH⁻ de superfície funcionam como sítios ativos para adsorção irreversível de CO_2 na hidroxiapatita. Segundo estes autores, a adsorção formaria grupos C-OH a partir das reações:



As hipóteses de Ishikawa et al. sobre a formação dos grupos C-OH são confirmadas por este trabalho, mas os mecanismos da sua formação não são verificados pois: 1) os radicais CO^\cdot e HCO^\cdot não estão ligados aos sítios de OH⁻ (sítios A) e 2) não se observa a presença de núcleos de fósforo a menos de 3,8 Å do radical.

Os resultados obtidos pela espectroscopia de ENDOR indicam que os radicais CO^\cdot e HCO^\cdot se formam provavelmente a partir dos grupos C-OH e se localizam nos sítios de fosfatos (sítio B), conforme sugere o mecanismo (5.1). Entretanto, eles não estão ligados aos grupos fosfatos, e sim os substituem nos sítios B. Esta hipótese da substituição dos grupos fosfatos é reforçada pela existência de uma vacância aniônica no sítio de OH⁻ primeiros vizinhos ao radical (não se observa por ENDOR dublete superhiperfino de prótons situados a 3,86 Å do radical). Esta vacância seria criada por compensação de cargas durante o processo de substituição.



Cotas: C em $z = 1/4$

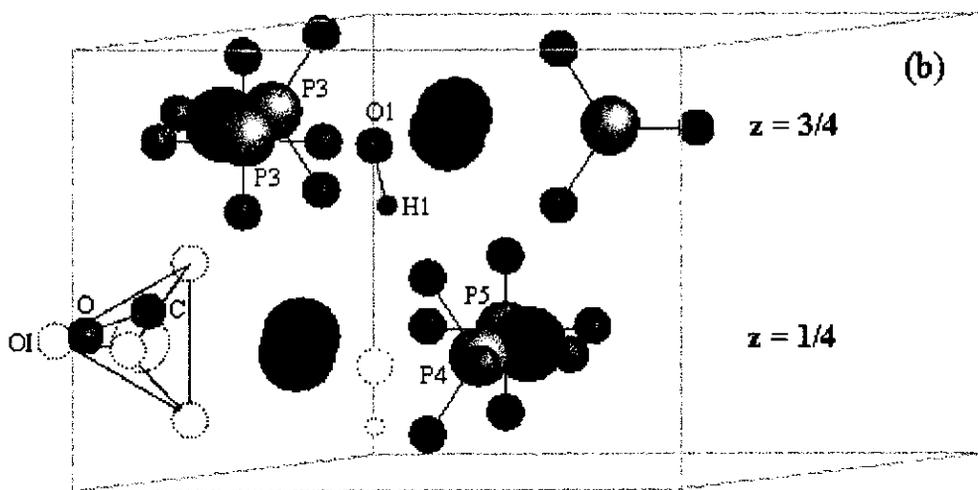
P1 em $z = 3/4$ e P2 em $z = -1/4$

P3 em $z = -1/4$ e $z = 3/4$

Distâncias (Angs): C - P1 = 3.8 (0.1)

C - P2 = 4.4 (0.1)

C - P3 = 5.1 (0.4)



Distância (Angs): C - H1 = 4.2 (0.1)

Fig. 5.9 - Provável localização e orientação do radical CO^- na rede da hidroxiapatita. (a) Visão do plano a - b. (b) Visão em torno do eixo c. O átomo de carbono do radical está deslocado de 0.36 Å da posição de P0. A hidroxila, cujo próton é o H1 está inclinada de $\sim 12^\circ$ em relação ao eixo c.

5.2.4 - Influência das interações superhiperfinas no espectro de RPE da espécie $^{12}\text{CO}^-$.

O efeito das interações superhiperfinas com prótons e núcleos de fósforo, determinadas por ENDOR no ítem 5.2.2, sobre o espectro de RPE dos radicais CO^- foi analisado através da diagonalização dos Hamiltonianos de spin:

$$\mathfrak{K} = \beta_e \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{H} \quad (5.3)$$

$$\tilde{\mathfrak{K}} = \beta_e \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H} + \vec{S} \cdot \sum_{ik} \tilde{A}_{ik} \cdot \vec{I}_{ik} \quad (5.4)$$

Os parâmetros de g-strain, forma de linha e valores principais do tensor-g, a temperatura ambiente, para ambos os Hamiltonianos são mostrados na **Tabela 5.1**. As simulações foram feitas somente em banda X porque o efeito de alargamento devido ao g-strain é menor nesta frequência de microonda. Deste modo, o alargamento de linha por interações hiperfinas não-resolvidas será menos perturbado e poderá ser melhor observado.

A **Fig. 5.10** mostra as simulações do espectro da espécie CO^- com e sem as interações superhiperfinas. O programa QPOW, utilizado nesta simulações, suporta apenas três famílias de núcleos não-equivalentes. Por esta razão, foram escolhidos os grupos de núcleos com as três maiores interações hiperfinas, ou seja, os grupos H1, P1 e P2 (ver **Tabela 5.3**). Pela **Fig. 5.9**, pode-se observar que o número máximo de prótons e fósforos que constituem cada um dos grupos H1, P1 e P2 é 1. Logo, a diagonalização do Hamiltoniano de spin da **eq. (5.4)** foi realizada levando-se em consideração este número.

Com o resultado mostrado na **Fig. 5.10**, verifica-se que as interações superhiperfinas com os prótons H1 e os com núcleos de fósforo P1 e P2 pouco influenciam a forma e largura de linha do espectro de RPE da espécie CO^- .

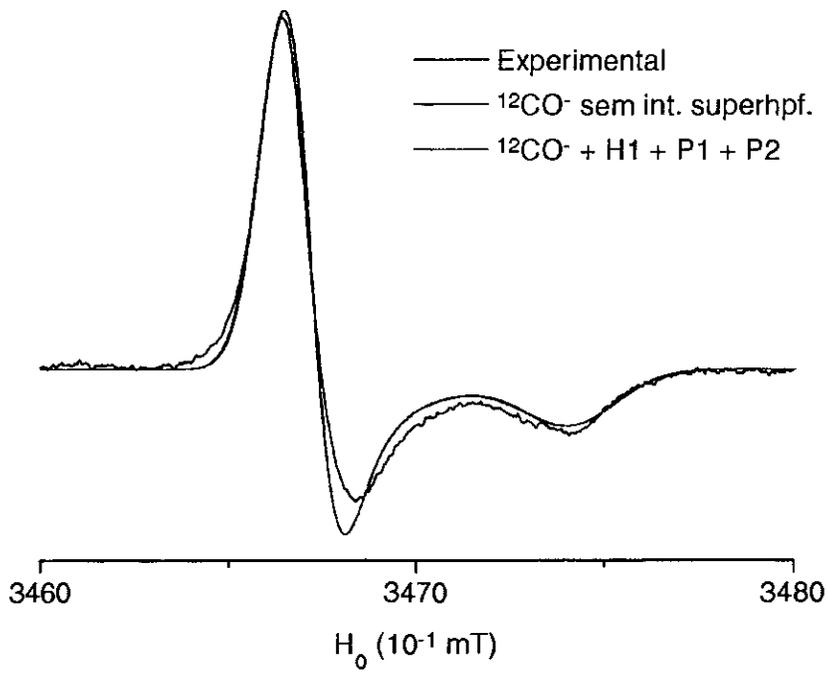


Fig. 5.10 - Simulações do espectro de RPE, em banda X (9,5 GHz), da espécie $^{12}\text{CO}^-$ na amostra HAP, com e sem as interações superhiperfinas com os grupos H1, P1 e P2.

5.3 - Estudo por RPE e ENDOR dos radicais CO_2^- na carbo-apatita do tipo A.

5.3.1 - O espectro de RPE.

O espectro de RPE da apatita sintética carbonatada do tipo A (amostra CA-HAP) irradiada com raios γ , obtido a temperatura ambiente, é constituído por linhas pertencentes a uma espécie com simetria axial ($g_{\perp} = 2,0028$, $g_{\parallel} = 1,9972$; **Fig. 5.11**), atribuída a radicais CO_2^- [3, 23, 26, 87]. Experiências de variação do espectro com a potência de microondas mostram que o sinal desta espécie satura em aproximadamente 50 mW. Na posição $g = g_{\perp}$, a largura de linha é de aproximadamente 0,25 mT e 0,45 mT a frequências de microondas de 9,5 GHz (banda X) e 34 GHz (banda Q), respectivamente, e 0,30 mT (9,5 GHz) e 0,35 mT (34 GHz) em $g = g_{\parallel}$. Esta variação de larguras de linha em g_{\perp} e em g_{\parallel} , com a frequência de microondas pode ser explicada pela distribuição de orientações das direções principais do tensor-g do radical no sítio (efeito g-strain) [88].

Simulações dos espectros de RPE, a temperatura ambiente, em banda X e Q fornecem os seguintes parâmetros do Hamiltoniano de spin dado por $\mathfrak{K} = \beta_e \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{H}$: $g_{\perp} = g_{xx} = g_{zz} = 2,00279$, $g_{\parallel} = g_{yy} = 1,99720$; $\Gamma_{\perp} = 3,8$ MHz, $\Gamma_{\parallel} = 4,5$ MHz; g-strain $_{\perp} = 0,18$, g-strain $_{\parallel} = 0,08$ e forma de linha Gaussiana, onde Γ é largura de linha de RPE. A simetria axial da espécie CO_2^- observada no espectro de RPE da carbo-apatita do tipo A é devida à rotação do radical em torno da direção g_{yy} , como será visto no **capítulo 6**.

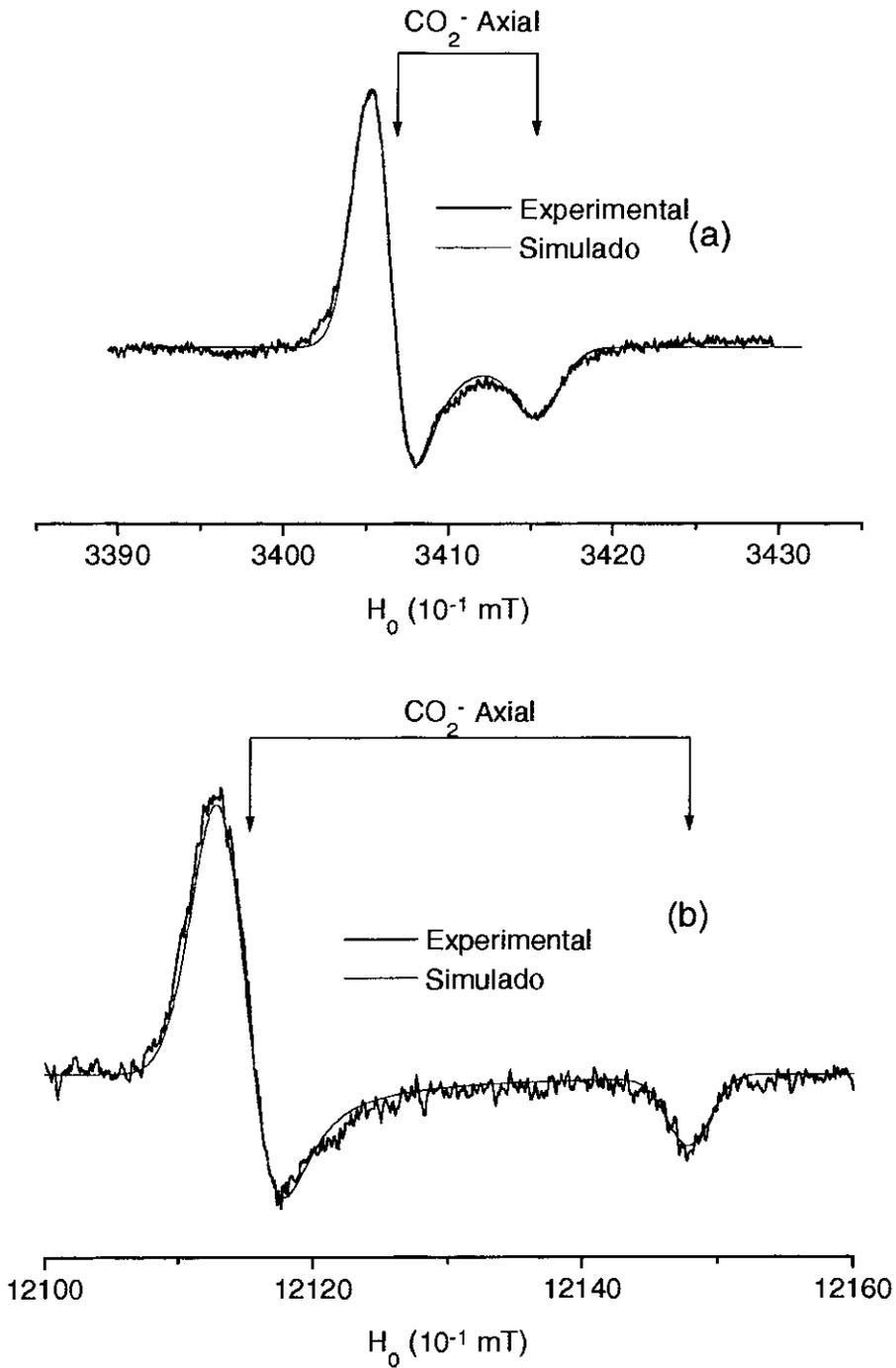


Fig. 5.11 - Espectros de RPE em 9,5 GHz (a) e 34 GHz (b) do radical CO_2^- na carbo-apatita do tipo A (amostra CA-HAP) a temperatura ambiente.

5.3.2 - O espectro de ENDOR da espécie CO_2^- em hidroxiapatitas carbonatadas do tipo A.

Medidas de ENDOR com a amostra CA-HAP foram realizadas nas posições de campo magnético correspondentes ao intervalo de $g = 2,0032$ ($g_{\text{máx}}$) a $g = 1,9968$ ($g_{\text{mín}}$), a temperatura de 20 K. Para o radical CO_2^- , estes dois valores de fator-g correspondem, respectivamente, às direções principais do tensor-g g_{zz} e g_{yy} [40, 42]. O espectro de ENDOR típico desta amostra é mostrado na **Fig. 5.12**. Este espectro apresenta dois sinais centrados nas frequências Zeeman nucleares do próton (^1H ; ~14.4 MHz) e do fósforo (^{31}P ; ~5.8 MHz). Os espectros de ENDOR de pó, dos prótons e dos fósforos, foram obtidos para cinco posições de campo magnético aplicado dentro do envelope de RPE e no intervalo de fator-g acima.

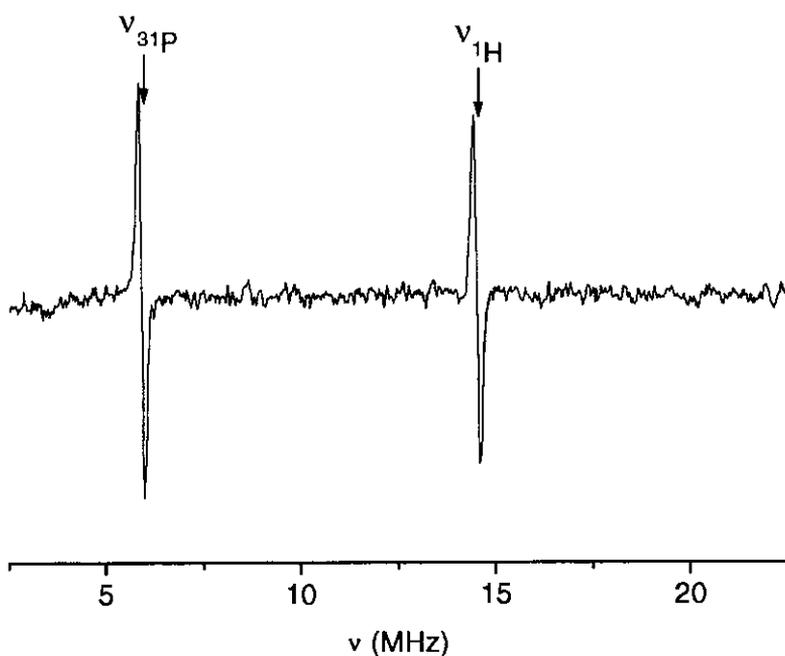


Fig. 5.12 - Espectro de ENDOR típico da espécie CO_2^- obtido a 20 K. Amostra CA-HAP.

5.3.2.1 - Interação com ^1H .

O espectro de ENDOR da espécie CO_2^- na carbo-apatita do tipo A, na região dos prótons, é mostrado na **Fig. 5.13**. Pode-se observar que este espectro apresenta apenas uma linha estreita de 0,19 MHz de largura e não exibiu variação com o campo magnético. Considerando-se que este valor corresponde à componente máxima do tensor superhiperfino, i.e., $A = A_{\parallel}$, e que A_{\perp} seja igual a $A/2$, supondo-se a interação puramente dipolar, pode-se substituir os valores destas componentes superhiperfinas na **eq. (2.37)**. Desta forma, obtém-se a distância r , entre os prótons e o elétron desemparelhado, igual a 9,4 Å.

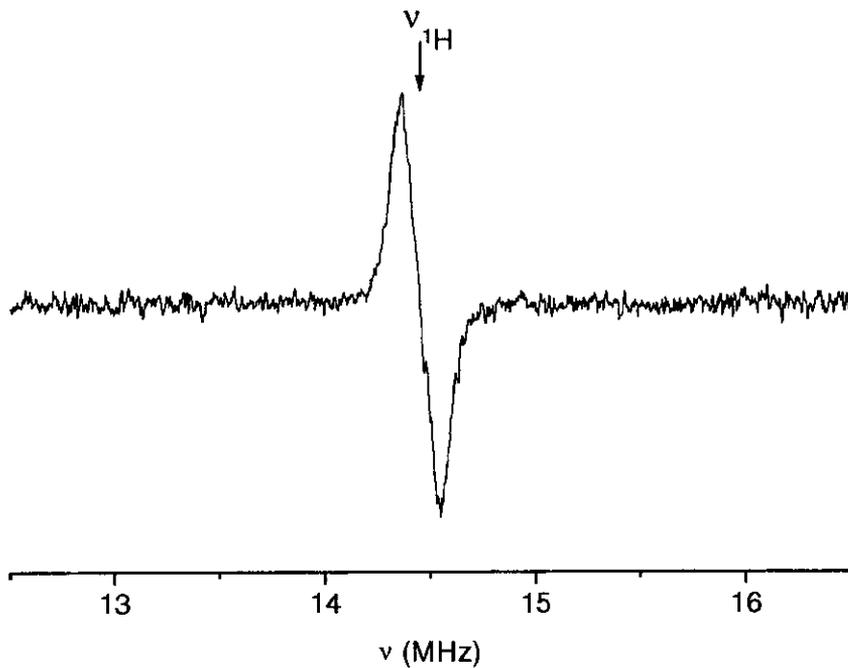


Fig. 5.13 - Espectro de ENDOR da espécie CO_2^- na região dos prótons obtido a 20 K. Amostra CA-HAP.

5.3.2.2 - Interação com ^{31}P .

As interações superhiperfinas do elétron desemparelhado do radical CO_2^- com os núcleos de fósforo resultam nos espectros de ENDOR mostrados na **Fig. 5.14**. Na mesma figura, pode-se verificar que o valor destas interações varia em espectros de ENDOR obtidos em diferentes posições de fator-g ($g = 2,0032 - 1,9968$). A pequena intensidade dos dubletes superhiperfinos dificultou o acompanhamento da variação angular dos espectros de ENDOR na região dos núcleos de fósforo. Numa primeira análise, verificou-se a presença de um dublete de linhas de separação igual a 1,0 MHz, bem intenso na posição em $g \cong 2,0032$. Este dublete diminui de intensidade até o seu desaparecimento na posição em $g \cong 2,0009$, e foi atribuído a um conjunto de núcleos de fósforo denominado PI. Na posição em $g \cong 1,9968$, somente o sinal da matriz pode ser observado.

Apesar da fraca intensidade do sinal de ENDOR, é possível afirmar que a componente máxima do tensor superhiperfino ($A_{//}$) do grupo PI ocorre com maior intensidade na posição em $g \cong 2,0032$, indicando que este grupo de fósforos está situado ao longo da direção g_{zz} do CO_2^- . Utilizando-se a **eq. (2.32)**, obtém-se o valor de θ_N igual a 90° para o grupo PI, sugerindo que os fósforos PI estão alinhados com a direção g_{zz} do radical, ou seja, $\theta_N = \phi_N = 90^\circ$. Somando-se ou subtraindo-se 90° a este valor de θ_N , e substituindo-se o resultado na **eq. (2.32)**, esperaria-se que a componente A do tensor superhiperfino assumisse um valor mínimo (A_{\perp}) na direção de $g_{yy} \cong 1,9970$. Os valores das componentes $A_{//}$ e A_{\perp} para o grupo PI foram estimados, respectivamente, em 1,0 MHz e 0,46 MHz, através dos espectros nas posições em $g = 2,0032$ e $g = 2,0009$. Ou seja, foi observado (**Fig. 5.14**) que as componentes máxima e mínima do dublete PI são mais pronunciadas na primeira e na segunda posição, respectivamente.

Não foi observado nenhum dublete de constante hiperfina próxima ao valor encontrado para as componentes máxima e mínima do grupo PI na posição em $g \cong g_{yy} = 1,9970$, como seria previsto pela **eq. (2.32)**. Nesta posição só é observado o sinal da matriz de fósforo. Este resultado aparentemente contraditório pode ser explicado assumindo-se uma rotação de 68° do tensor superhiperfino do grupo de fósforos PI em torno do eixo g_{zz} do radical CO_2^- , fazendo com que a componente A_{\perp} esteja aproximadamente paralela à direção de g correspondente a $g \cong 2,0009$, e não à direção g_{yy} . Esta direção ($g = 2,0009$) está contida

no plano $g_{xx} - g_{yy}$ fazendo um ângulo de 68° com g_{yy} , como mostra a **Fig. 5.15**.

Os espectros de ENDOR na região dos núcleos de fósforo, em quatro posições de fator-g selecionadas (**Fig. 5.16**), foram simulados com o programa GENDOR, obtendo-se, desta forma, valores mais precisos das constantes superhiperfinas, ou seja, $A_{//} = 1,00$ MHz e $A_{\perp} = 0,41$ MHz. Com estes valores e através das eqs. (2.36) e (2.37), pode-se obter os valores da distância do elétron desemparelhado aos núcleos de fósforo PI (r) e o parâmetro A_{iso} . Estes valores estão mostrados na **Tabela 5.4**.

Grupo	Isótopo	$A_{//}$ (MHz)	A_{\perp} (MHz)	A_{iso} (MHz)	r (Å)	θ_N ($^\circ$)	Γ_{ENDOR} (MHz)
PI	^{31}P	1.00	0.41	0.06	4.1 ± 0.1	90 ± 5	0.060

Tabela 5.4 - Constantes superhiperfinas (A_{\perp} , $A_{//}$, A_{iso}), distâncias (r), orientações (θ_N) e larguras de linha de ENDOR (Γ_{ENDOR}) dos grupos de núcleos de fósforo interagindo com o radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$. Amostra CA-HAP.

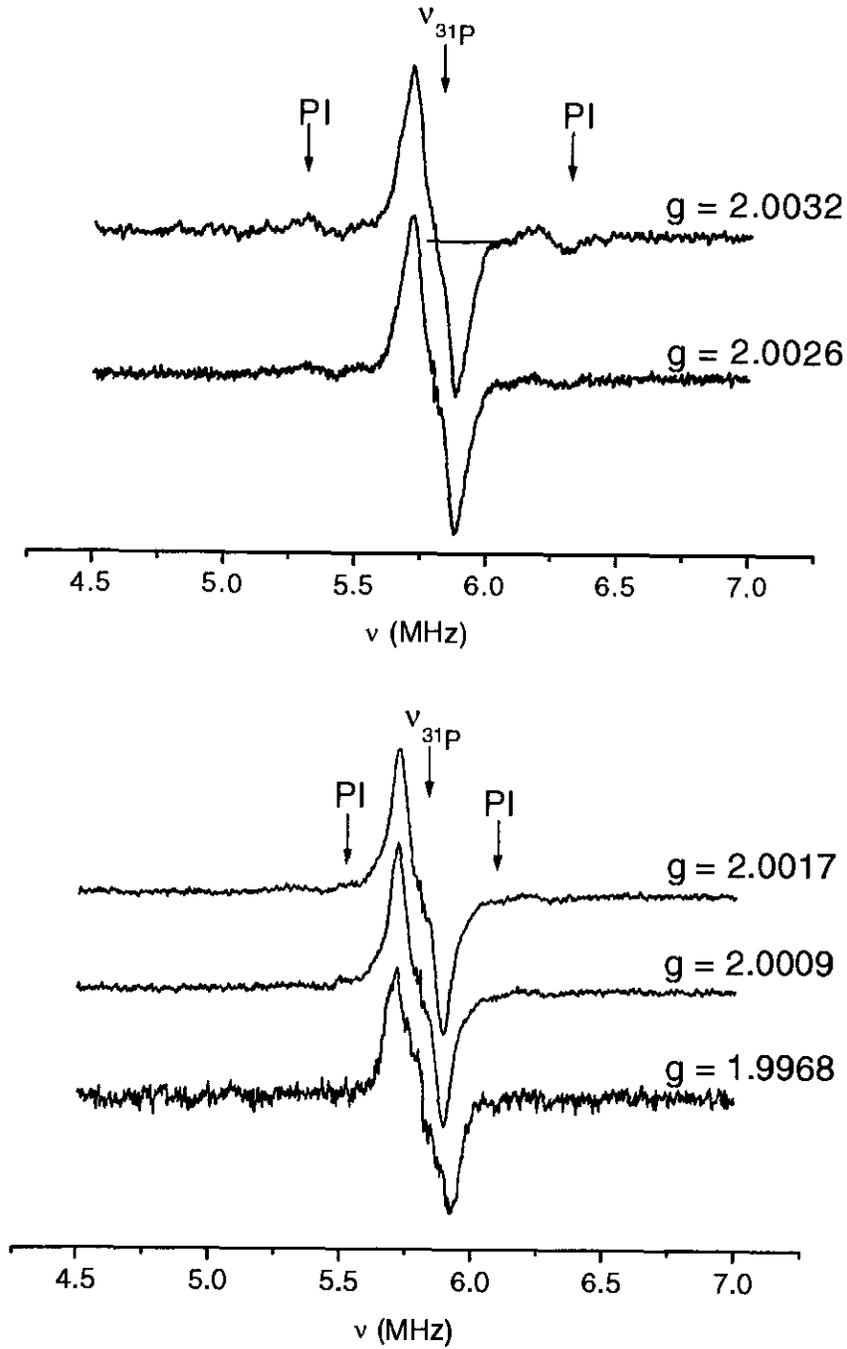


Fig. 5.14 - Espectros de ENDOR do radical CO_2^- na região dos núcleos de fósforo obtidos a $T = 20 \text{ K}$ para cinco posições de fator- g . Amostra CA-HAP.

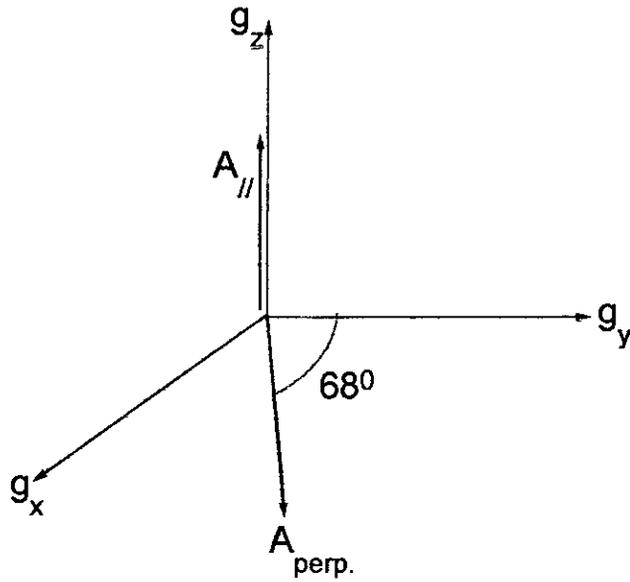


Fig. 5.15 - Orientação do tensor superhiperfino A , do grupo de fósforos PI, em relação ao tensor- g do radical CO_2^- na carbo-apatita do tipo A.

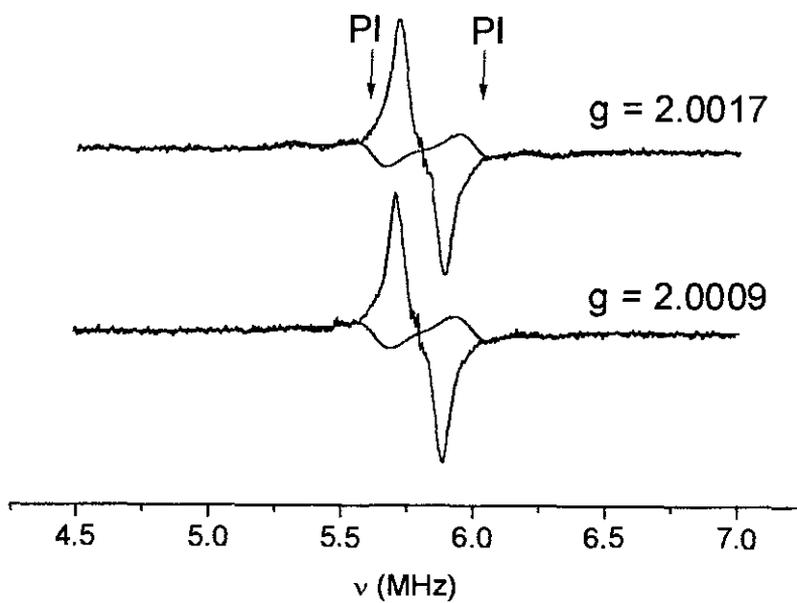
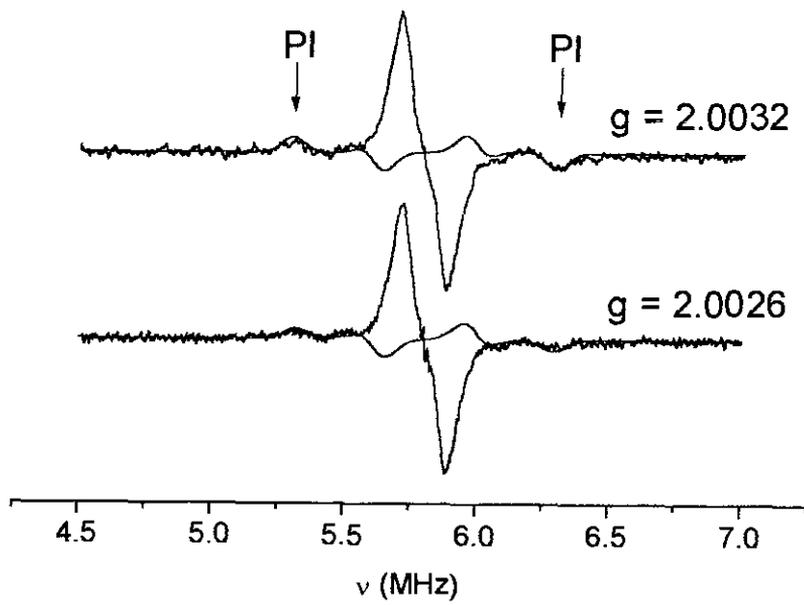
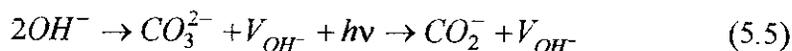


Fig. 5.16 - Simulações de espectros de ENDOR do radical CO_2^- na região dos núcleos de fósforo obtidos a $T = 20 \text{ K}$ para quatro posições de fator-g. Amostra CA-HAP.

5.3.3 - Localização dos radicais CO_2^- na rede da carbo-apatita do tipo A.

O espectro de Infravermelho da amostra de carbo-apatita do tipo A CA-HAP mostra bandas de absorção centradas em 1465 cm^{-1} e 1534 cm^{-1} (Fig. 3.7), características de radicais CO_3^{2-} localizados no sítio da hidroxila (OH^-). Este resultado indica que o radical CO_2^- , formado a partir dos íons carbonatos, substitue as hidroxilas na estrutura, conforme o mecanismo:



onde V_{OH^-} é a vacância do grupo OH^- adjacente ao radical CO_2^- . O mecanismo, representado pela eq. (5.5), juntamente com a existência de um alto teor de carbonato na amostra, explica porque detectou-se apenas prótons localizados a mais de 6 \AA do centro paramagnético.

Contudo, as variações angulares das interações superhiperfinas do radical com os núcleos de fósforo levaram aos dados mostrados na Tabela 5.4. Se o radical CO_2^- estivesse localizado no sítio A, com o carbono ocupando a posição do oxigênio ou do hidrogênio da hidroxila, a distância ao núcleo de fósforo mais próximo seria de 3.65 \AA e 3.86 \AA , respectivamente (Fig. 3.3). Estas distâncias são diferentes do valor encontrado para o grupo de fósforos PI ($4,1\text{ \AA}$). Portanto, os resultados obtidos indicam que o radical paramagnético não está exatamente localizado no sítio da hidroxila como tem sido proposto na literatura [23]. A distância entre o carbono e os fósforos PI determinada por ENDOR indica que o radical se situa entre os planos de oxigênios em $z = 0.426$ e $z = 0.574$ (Fig. 5.17), com o carbono situado ao longo do eixo c e a aproximadamente $1,7\text{ \AA}$ acima e abaixo dos planos dos fósforos mais próximos ($z = 1/4$ e $z = 3/4$, respectivamente).

É importante salientar que a análise por ENDOR também elimina – como a espectroscopia do infravermelho – a localização dos radicais CO_2^- nos sítios dos grupos fosfatos, pois se fosse este o caso, teria-se que detectar linhas hiperfinas com separação de $\sim 0.5\text{ MHz}$, correspondendo a fósforos segundos vizinhos distantes de 5 \AA do radical, como foram observadas no espectro de ENDOR dos radicais CO^- e CO_2^- na HAp e na carbo-apatita do tipo B, respectivamente. Para a localização do radical próxima ao sítio A, os segundos vizinhos de fósforo estarão situados a 5.95 \AA do carbono. As linhas superhiperfinas atribuídas

a núcleos de fósforo distantes a mais 5.9 Å do radical correspondem a uma interação de ~ 0.4 MHz, estando, portanto, superpostas à linha da matriz.

No caso do radical CO_2^- , o ângulo θ_N é medido em relação ao eixo g_{yy} que, por sua vez, corresponde ao $g_{\min} \cong 1,9970$ da variação angular. Sabe-se, contudo, que a direção g_{yy} do CO_2^- é paralela à direção O - O do radical [40, 42]. Portanto, o valor de θ_N para o grupo PI (90°) indica que a direção g_{yy} do centro paramagnético está orientada de 26° em relação ao eixo c da carbo-apatita (Fig. 5.17).

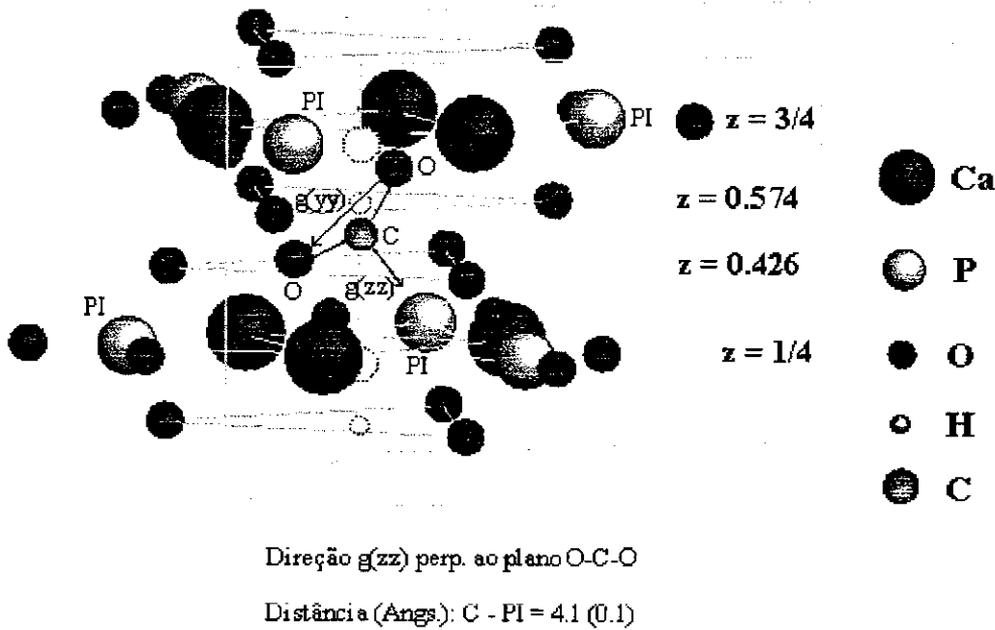


Fig. 5.17 - Provável localização e orientação do radical CO_2^- na estrutura da carbo-apatita do tipo A. O átomo de carbono do radical está localizado ao longo do eixo c e entre os planos de oxigênios em $z = 0.426$ e em $z = 0.574$. A direção O - O do radical está inclinada de 26° em relação ao eixo c.

5.4 - Estudo por RPE e ENDOR dos radicais CO_2^- na carbo-apatita do tipo B.

5.4.1 - O espectro de RPE.

Hidroxiapatitas carbonatadas do tipo B irradiadas foram estudadas por RPE por Callens et al. (1989, 1991) [4, 5], que identificaram diversas espécies associadas a grupos carbonatos como mostra a **Tabela 5.5**.

Espécie	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	Atribuição	Γ (mT)	Sat. (mW) ^{a)}	Ref.
I3	2.0007			CO_2^- isot.	0.20	> 200	4
A3	2.0018	1.9973	2.0030	CO_2^- ortor.	0.21	40	4
A3'	2.0019	1.9973	2.0026	CO_2^- ortor.	0.15	40	5
Z1	2.0017	2.0034	2.0045	CO_3^{3-} ortor.	0.16	< 5	5

^{a)} Potência de microonda na qual o sinal começa a saturar;

(*) → A temperatura ambiente e a frequência de microonda de 9,5 GHz.

Tabela 5.5 - Espécies paramagnéticas identificadas em carbo-apatitas do tipo B.

A **figura 5.18** mostra os espectros de RPE da carbo-apatita do tipo B (amostra CB-HAP) obtidos em frequências de 9,5 GHz e 34 GHz. A simulação destes espectros não foi possível considerando-se apenas uma espécie na região do sinal A3, indicando que estes são mais complexos do que o esperado. Com isto, calcinou-se a amostra CB-HAP a temperaturas de 200°C, 400°C e 600°C por 3 h e irradiou-se com 3 kGy de um fonte de ^{137}Cs . Observou-se, portanto, a existência de variações de fatores-g e larguras de linha da espécie A3, como mostra a **Fig. 5.19**. Desta forma, pelo menos cinco espécies paramagnéticas (**Tabela 5.6**) associadas a radicais CO_2^- com simetria isotrópica (A) e ortorrômbica (R1, R2, R3 e R4) puderam ser identificadas. Simulações realizadas pelo programa QPOW (**Figs. 5.20 – 5.22**) indicam que os espectros das amostras não calcinada e calcinadas até 400°C são constituídos pela superposição de linhas devidas a estas cinco espécies. O espectro da amostra calcinada a 600°C é constituído por uma espécie com simetria ortorrômbica atribuída a radicais CO_3^{3-} (**Fig. 5.19**).

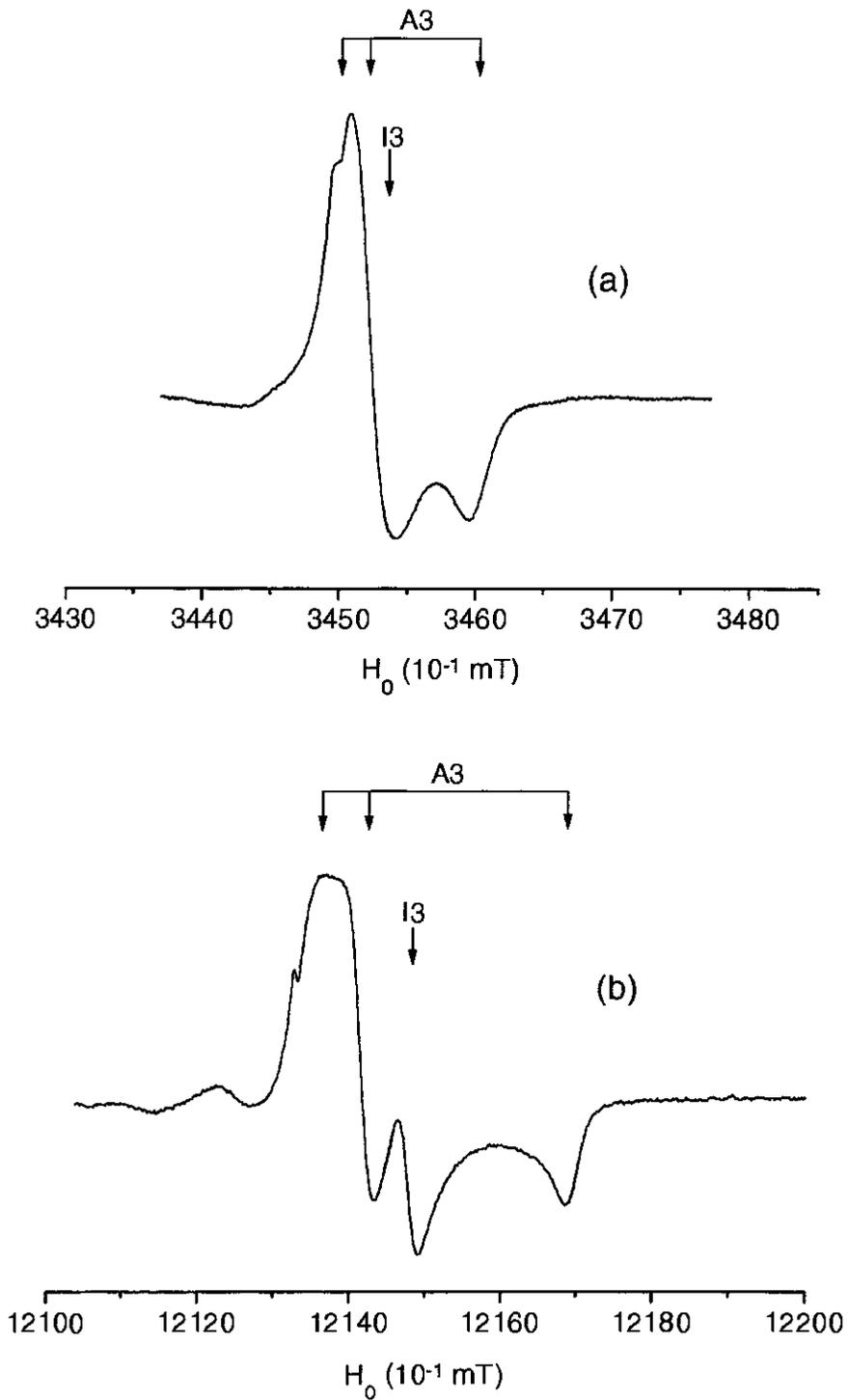


Fig. 5.18 - (a) Espectros de RPE em banda X e (b) banda Q da carbo-apatita do tipo B CB-HAP não aquecida irradiada a 3 kGy com ^{137}Cs .

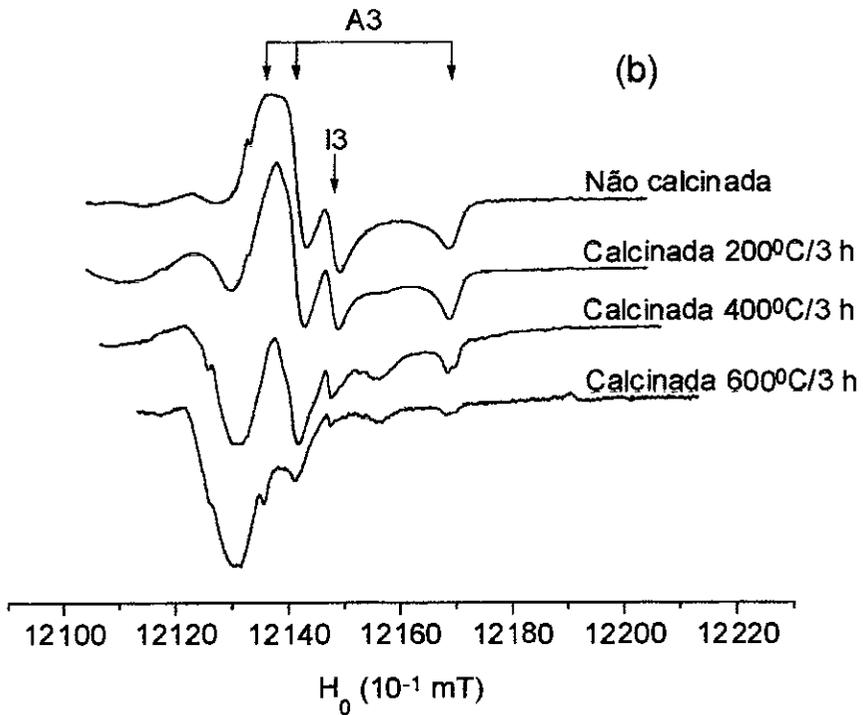
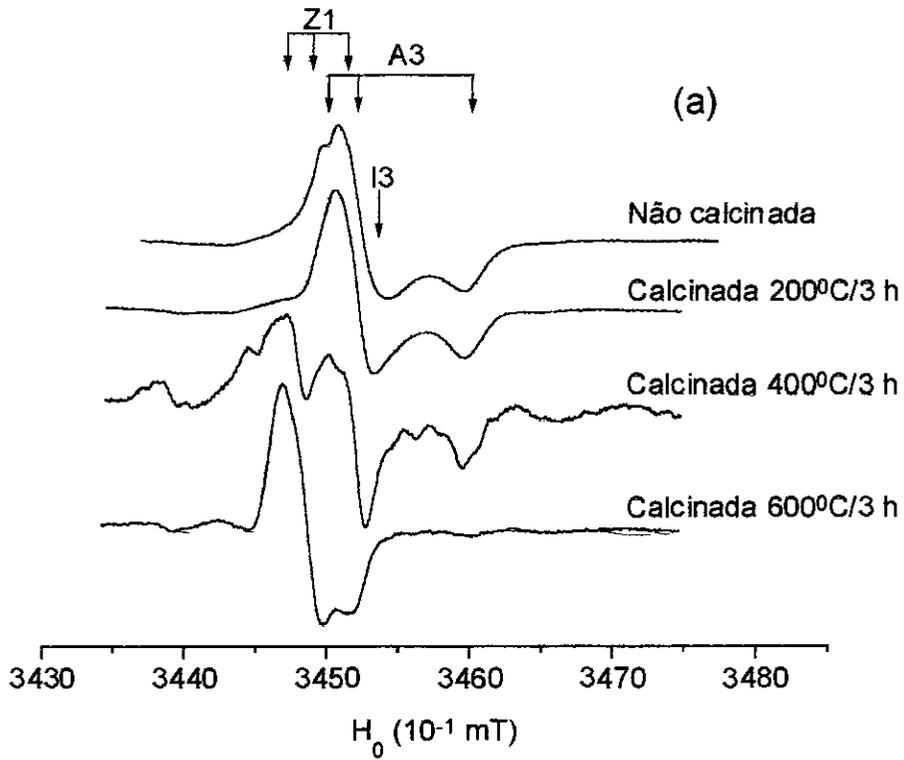


Fig. 5.19 - (a) Espectros de RPE em banda X e (b) banda Q da carbo-apatita do tipo B CB-HAP não aquecida e aquecida a 200°C, 400°C e 600°C por 3h e irradiadas a 3 kGy com ^{137}Cs .

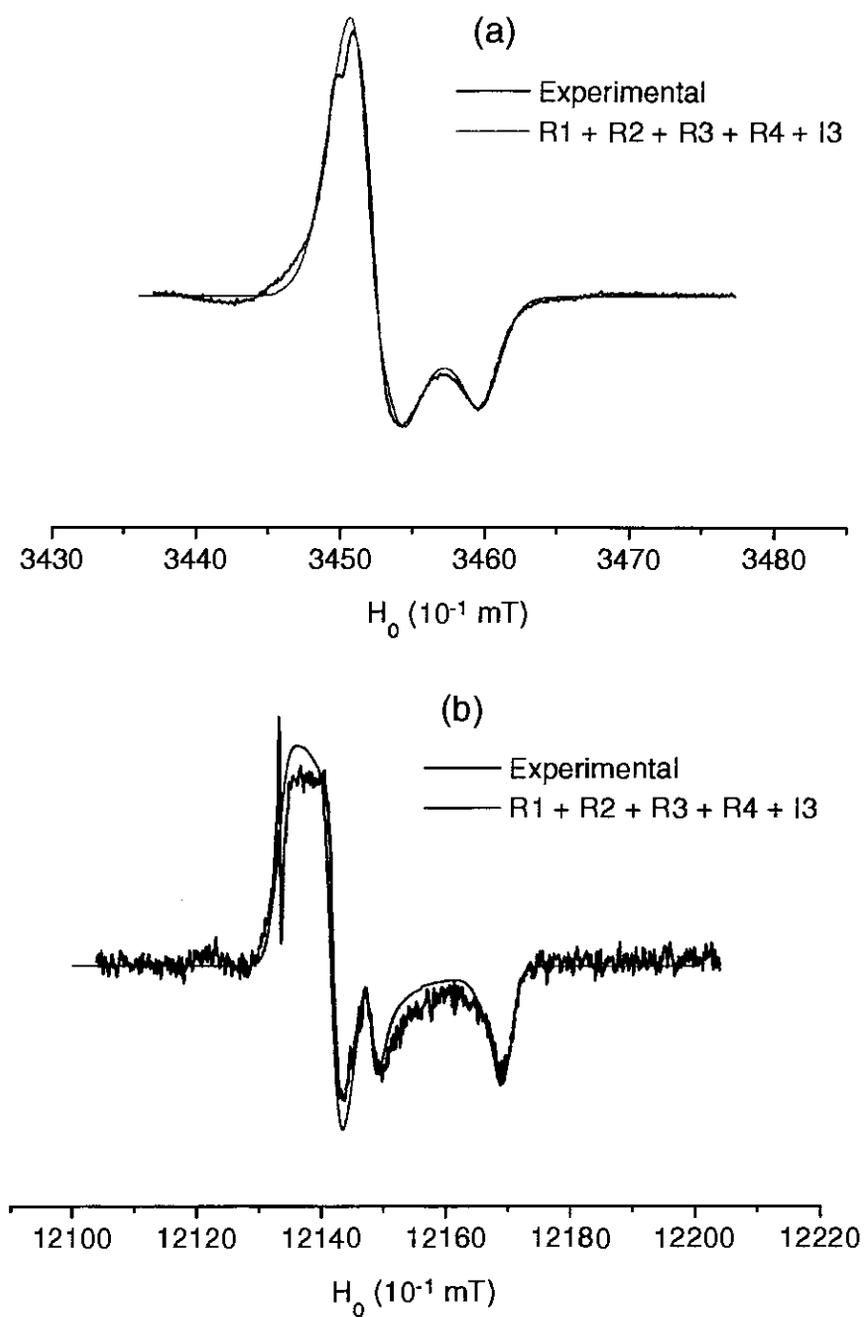


Fig. 5.20 - (a) Simulação dos espectros de RPE em banda X e (b) banda Q da amostra CB-HAP não aquecida e irradiada.

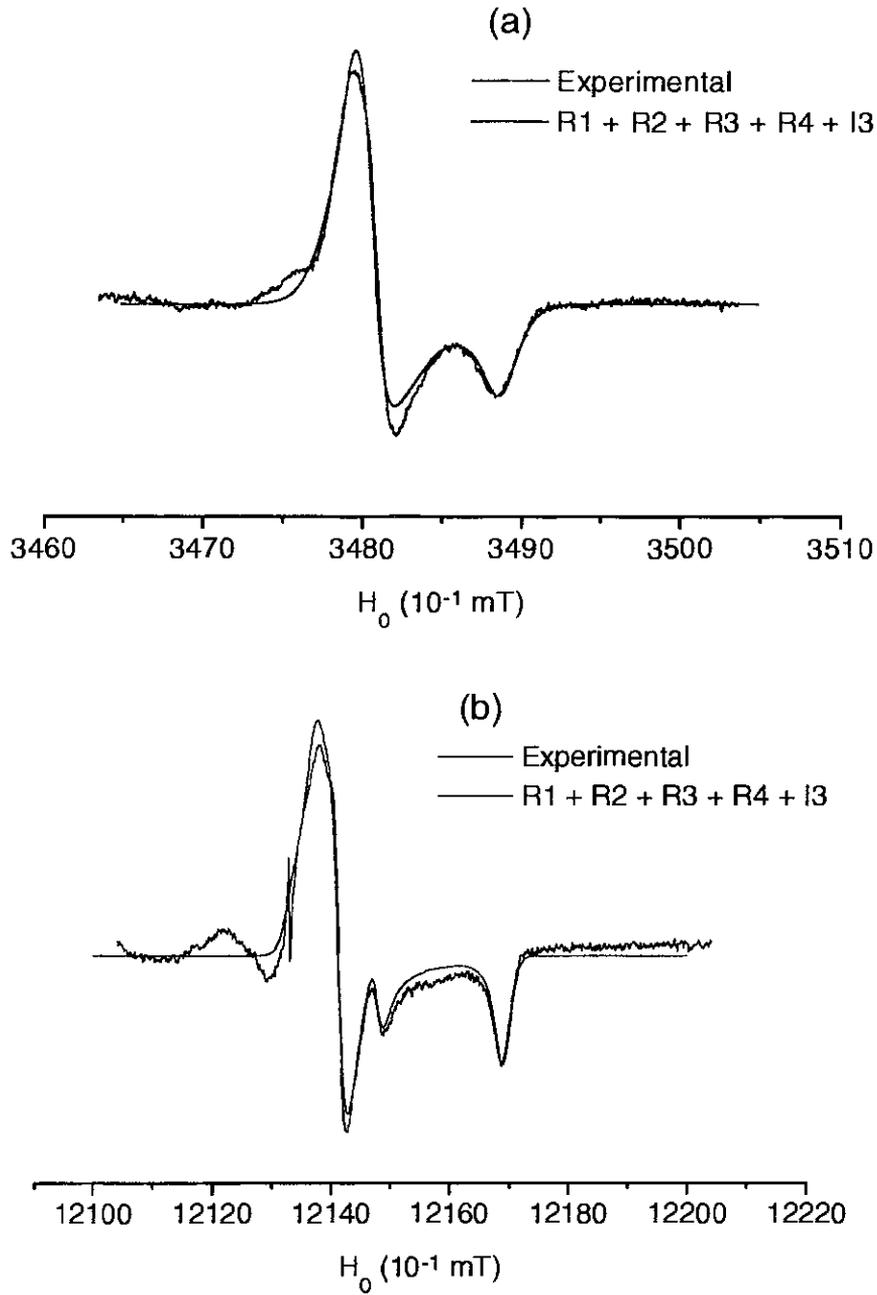


Fig. 5.21 - (a) Simulação dos espectros de RPE em banda X e (b) banda Q da amostra CB-HAP aquecida a 200°C por 3 h e irradiada.

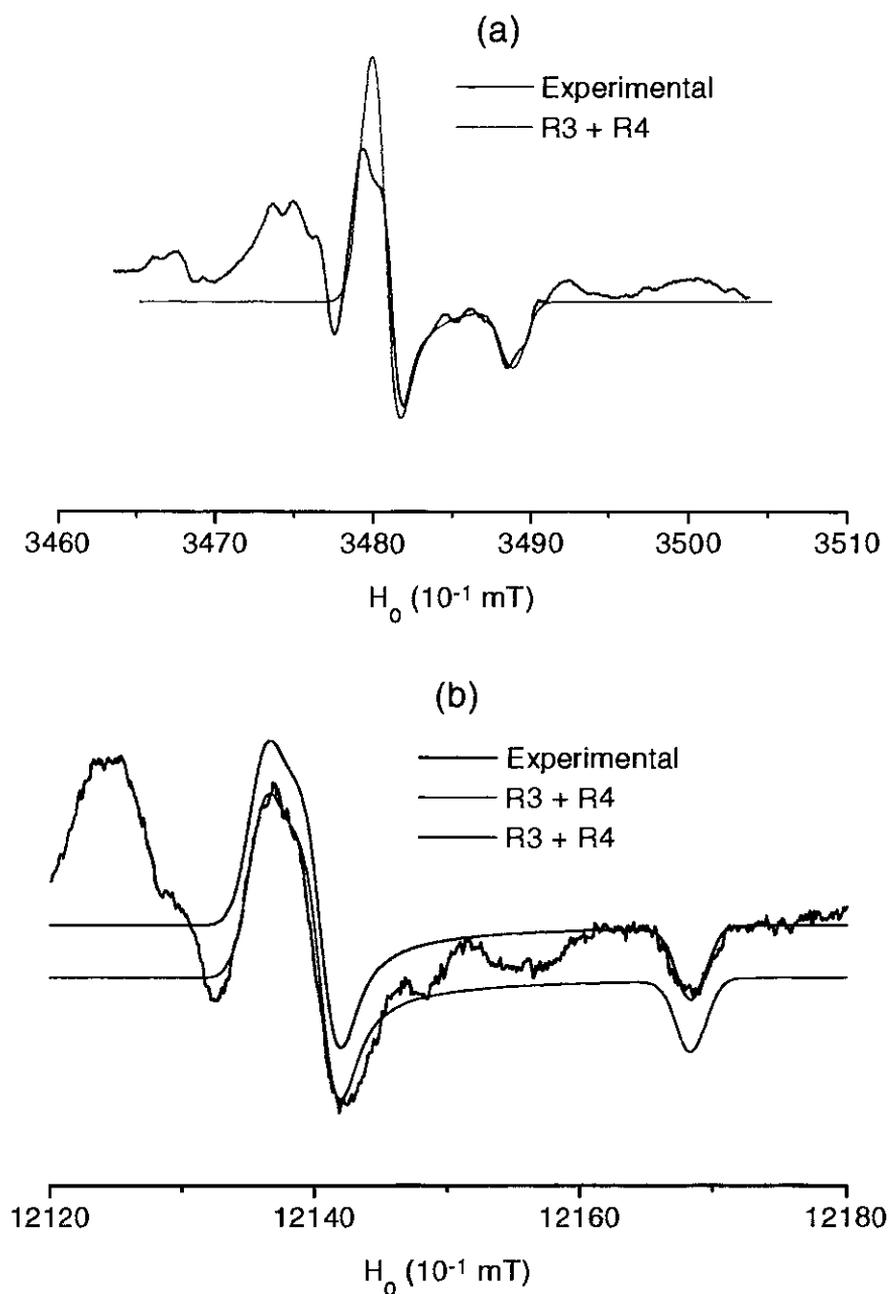


Fig. 5.22 - (a) Simulação dos espectros de RPE em banda X e (b) banda Q da amostra CB-HAP aquecida a 400°C por 3 h e irradiada.

Amostra	Espécie	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	Γ (MHz)	g-strain	Forma de linha
CB-HAP	A	2.00080			5.7	-	Lorentziana
CB-HAP	R1	2.00180	1.99730	2.00300	4.0	0.10	Gaussiana
CB-HAP	R2	2.00180	1.99765	2.00300	5.8	0.08	Gaussiana
CB-HAP	R3	2.00190	1.99730	2.00260	2.1 (g_{xx} , g_{zz}) 2.4 (g_{yy})	0.10 (g_{xx} , g_{zz}) 0.08 (g_{yy})	Gaussiana
CB-HAP	R4	2.00190	1.99730	2.00240	2.1 (g_{xx} , g_{zz}) 2.4 (g_{yy})	0.09 (g_{xx} , g_{zz}) 0.08 (g_{yy})	Gaussiana

Tabela 5.6 - Parâmetros do Hamiltoniano de spin das espécies CO_2^- identificadas nos espectros de RPE das amostras CB-HAP a temperatura ambiente.

A **tabela 5.7** mostra que o espectro da amostra não aquecida é composto majoritariamente pela espécie R1. Pode-se observar, que a calcinação até 400°C induz o decaimento das espécies R1 e R2 e o aumento de intensidade dos espectros das espécies R3 e R4. Com a calcinação a 600°C , os espectros das espécies R1, R2, R3 e R4 diminuem fortemente de intensidade e observa-se o crescimento de uma outra espécie com fatores-g $g_{xx} = 2,0017$, $g_{yy} = 2,0034$ e $g_{zz} = 2,0045$ (**Tabela 5.5**), atribuída por Callens et al. (1991) [5] ao radical CO_3^{3-} localizado no “bulk” dos cristais.

As experiências de aquecimentos isotérmicos e as simulações dos espectros de RPE revelaram que a radiação produz nas carbo-apatitas do tipo B, um número de espécies paramagnéticas maior que o sugerido por Callens et al. (1989, 1991) [4, 5]. O espectro é constituído por diversas espécies CO_2^- com estabilidade térmica, fatores-g e larguras de linha ligeiramente diferentes (fatores g e larguras de linha), correspondendo a radicais em distintos ambientes na rede cristalina da carbo-apatita.

Amostra	R1	R2	R3	R4
Não calcinada	0.40	0.29	0.26	0.05
Calcinada $200^\circ\text{C}/3\text{h}$	0.26	0.13	0.51	0.10
Calcinada $400^\circ\text{C}/3\text{h}$	0.0	0.0	0.83	0.17

Tabela 5.7 - Variação das intensidades relativas das espécies R1, R2, R3 e R4 cujos parâmetros do Hamiltoniano de spin são mostrados na **Tabela 5.6**.

5.4.2 - O espectro de ENDOR da espécie CO_2^- em hidroxiapatitas carbonatadas do tipo B.

Os experimentos de ENDOR foram realizados nas amostras **CB-HAP** não-aquecidas e aquecidas a 200°C e 400°C por 3 h, a temperatura de 20 K, em diferentes posições de campo magnético. Na **Fig. 5.23**, mostra-se que o espectro de ENDOR típico é constituído por dois sinais centrados nas frequências Zeeman nucleares do próton (^1H ; ~ 14.4 MHz) e do fósforo (^{31}P ; ~ 5.8 MHz). Os espectros de ENDOR na região dos prótons e dos fósforos foram obtidos em oito posições de campo magnético aplicado, no intervalo de $g = 2,0035$ ($g_{\text{máx}}$) a $g = 1,9970$ ($g_{\text{mín}}$).

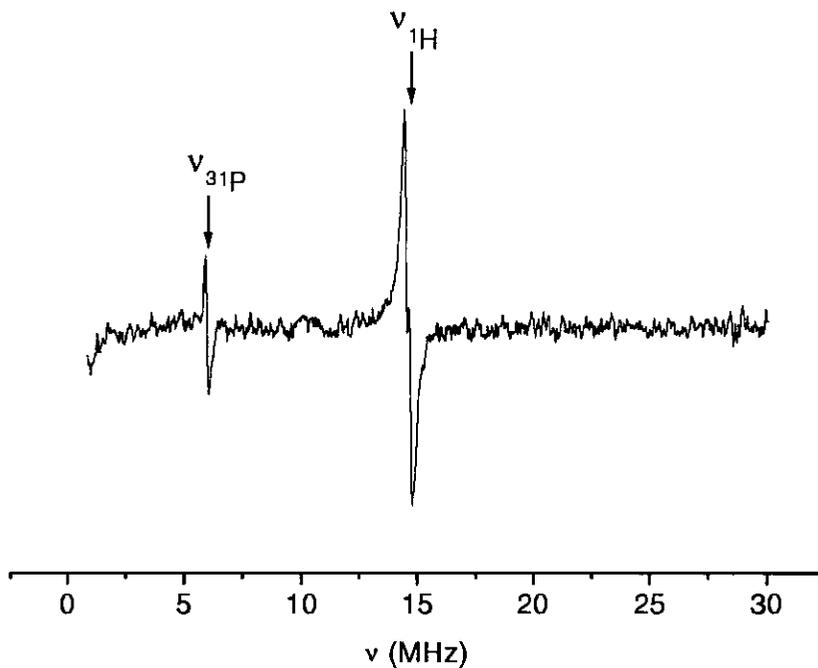


Fig. 5.23 - Espectro de ENDOR típico da espécie CO_2^- (sinal A3) obtido a 20 K. Amostra CB-HAP.

5.4.2.1 - Interação com ^1H .

Os espectros de ENDOR na região dos prótons para as amostras não-aquecidas e calcinadas são mostrados na **Fig. 5.24**. Nenhuma variação das ressonâncias de ^1H com o campo aplicado foi observada nas amostras. Este comportamento com a variação do campo aplicado é semelhante ao exibido pelo espectro de ENDOR da espécie B nos biocarbonatos, também na região dos prótons (**item 4.3**). Este resultado indica que as larguras de linha de ENDOR observadas são maiores que a anisotropia dos tensores superhiperfinos.

O dublete **PD**, também observado nos espectros mostrados na **Fig. 5.24**, possui constante hiperfina e largura de linha respectivamente iguais a 0,24 MHz e 0,10 MHz na amostra não aquecida, a 0,18 MHz e 0,07 MHz na amostra calcinada a 200°C/3 h e a 0,10 MHz e 0,06 MHz na amostra calcinada a 400°C/3 h. Estas constantes superhiperfinas não apresentaram variação com o campo aplicado.

5.4.2.2 - Interação com ^{31}P .

Interações superhiperfinas entre o radical CO_2^- e os núcleos de fósforo são também observadas nos espectros de ENDOR das amostras não aquecidas e aquecidas a 200°C/3 h e a 400°C/3 h (**Fig. 5.25**). Estes espectros são muito semelhantes entre si, não exibem variação angular e possuem uma linha da matriz muito intensa e com largura de aproximadamente 0,1 MHz. No espectro da amostra calcinada a 400°C/3 h, mostrado na mesma figura, uma pequena estrutura superhiperfina (**M**) com linhas muito largas (largura de 0,45 - 0,50 MHz) pode ser detectada mais claramente.

No entanto, o espectro de ENDOR da amostra calcinada a 400°C/3 h na região do fósforo apresenta uma pequena variação angular com o campo aplicado, como mostra a **Fig. 5.26**. Esta variação de campo corresponde à variação dos fatores-g no intervalo de $g = 2,0035$ a $g = 1,9970$. Entre $g = 2,0035$ e $g = 2,0027$ o espectro permanece praticamente inalterado. Somente em $g = 2,0022$ a ressonância **M** sofre um ligeiro aumento de intensidade, permanecendo a partir desta posição até $g = 2,0015$ sem uma alteração substancial. No entanto, na posição em $g = 1,9970$ um pequeno dublete superhiperfino denominado **P'**,

associado a um grupo de fósforos não-equivalentes de mesmo nome, pode ser observado mais claramente. O valor estimado da constante hiperfina para este dublete é de 0,48 MHz e corresponde à componente máxima ($A_{//}$) do tensor superhiperfino do grupo P'.

Sabendo-se que a posição de $g = 1,9970$ corresponde à direção g_{yy} , paralela à direção O - O do radical CO_2^- [40, 42], conclue-se que os núcleos de fósforo P' estão localizados ao longo da direção O - O do radical ($\theta_N = 0^\circ$). No entanto, este valor do ângulo θ_N para o grupo de fósforos P' pode apresentar variações que correspondem a uma incerteza de $\pm 23^\circ$. A origem desta incerteza é um intervalo de variação do fator g_{yy} de $g = 1.9980$ a $g = 1.9970$, dentro do qual o espectro de ENDOR na região do fósforo não apresenta mudanças em relação ao mostrado na **Fig. 5.26** (posição $g = 1.9970$).

As simulações dos espectros de ENDOR na região de ^{31}P , em três posições de campo magnético selecionadas (amostra CB-HAP calcinada a $400^\circ\text{C}/3$ h), mostradas na **Fig. 5.27**, determinaram um valor mais preciso da constante superhiperfina do dublete P', ou seja, 0,42 MHz. Como a constante superhiperfina relativa a esta família de fósforos é pequena, pode-se considerar que o tensor **A** de P' é predominantemente dipolar:

$$A(\varphi) = \frac{2\pi g_e \beta_e g_n \beta_n}{hr^3} (3 \cos^2 \varphi - 1)$$

Sendo assim, $|A_{\perp}| = A_{//}/2$, onde A_{\perp} é a componente mínima, e a **eq. (2.37)** fornece o valor da distância **r** que é igual a $5.3 \pm 0.3 \text{ \AA}$.

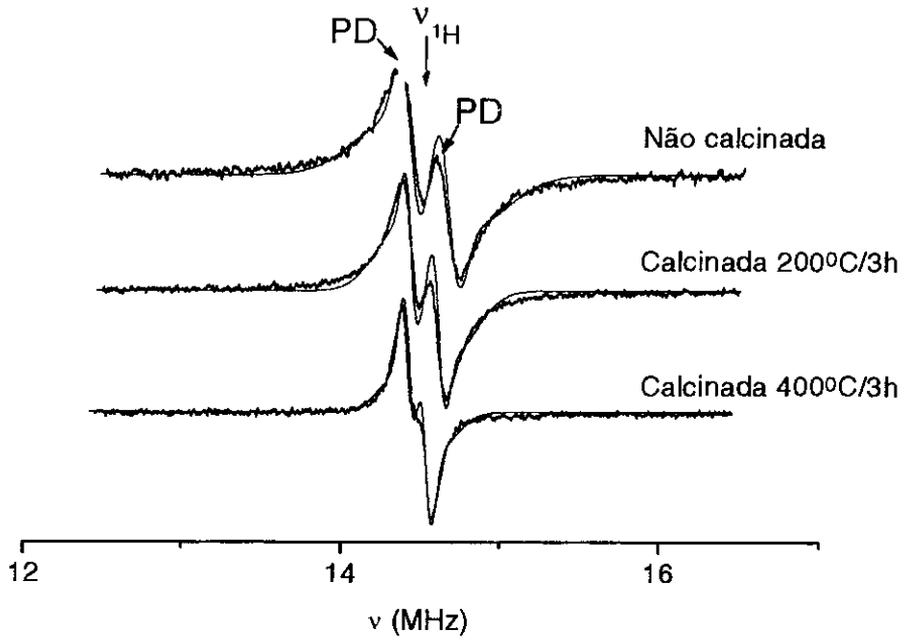


Fig. 5.24 - Espectros de ENDOR na região de prótons da espécie CO_2^- (sinal A3) obtidos a 20 K. Amostra CB-HAP.

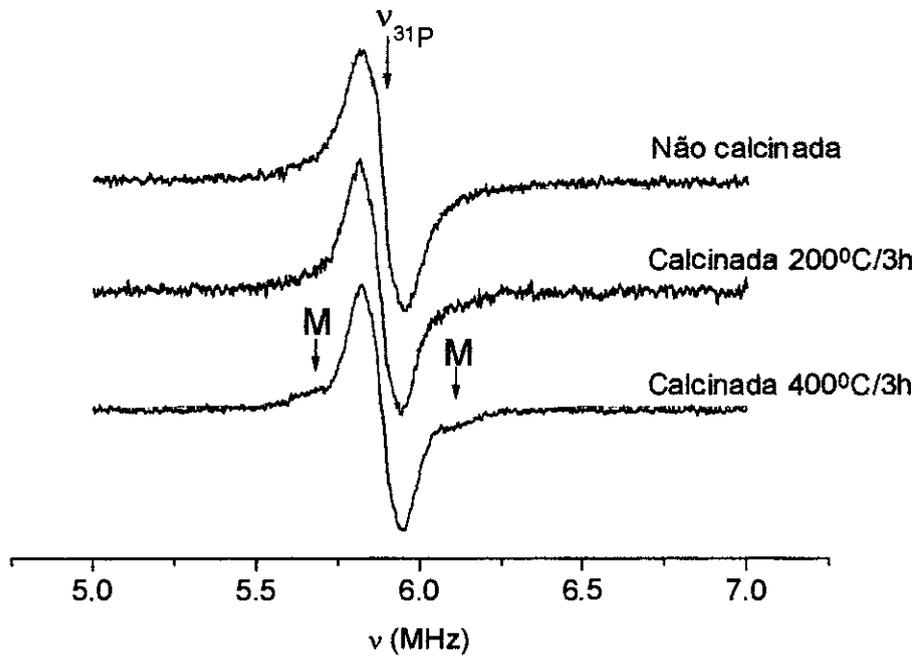


Fig. 5.25 - Espectros de ENDOR na região de núcleos de fósforo da espécie CO_2^- (sinal A3) obtidos a 20 K. Amostra CB-HAP.

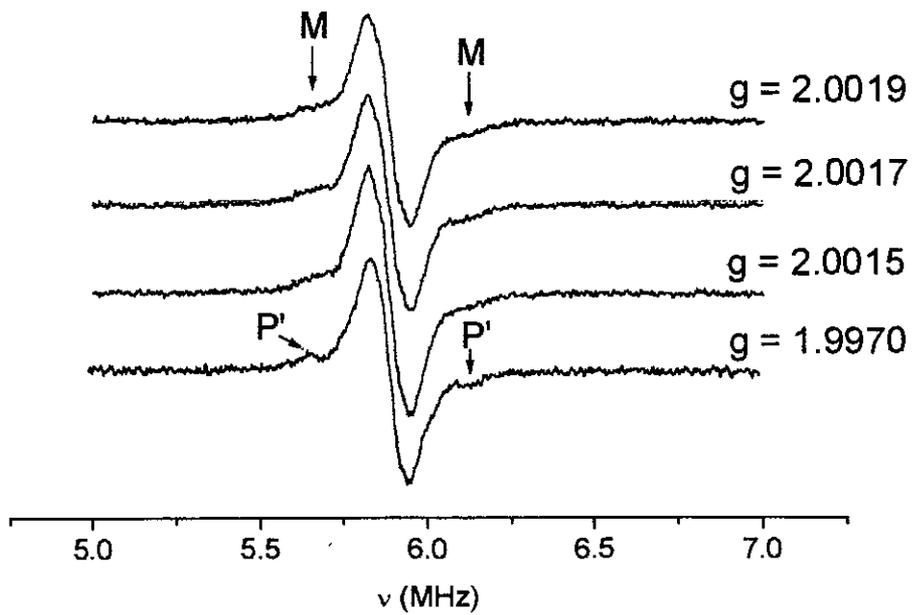
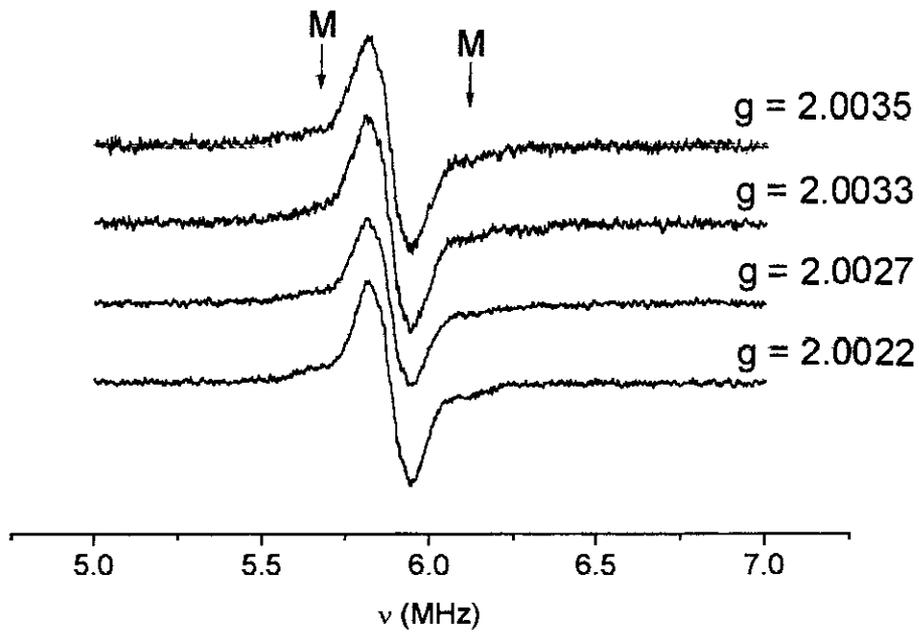


Fig. 5.26 - Variação dos espectros de ENDOR, com o campo magnético aplicado, na região de núcleos de fósforo da espécie CO_2^- (sinal A3) obtidos a 20 K. Amostra CB-HAP calcinada a 400°C por 3h.

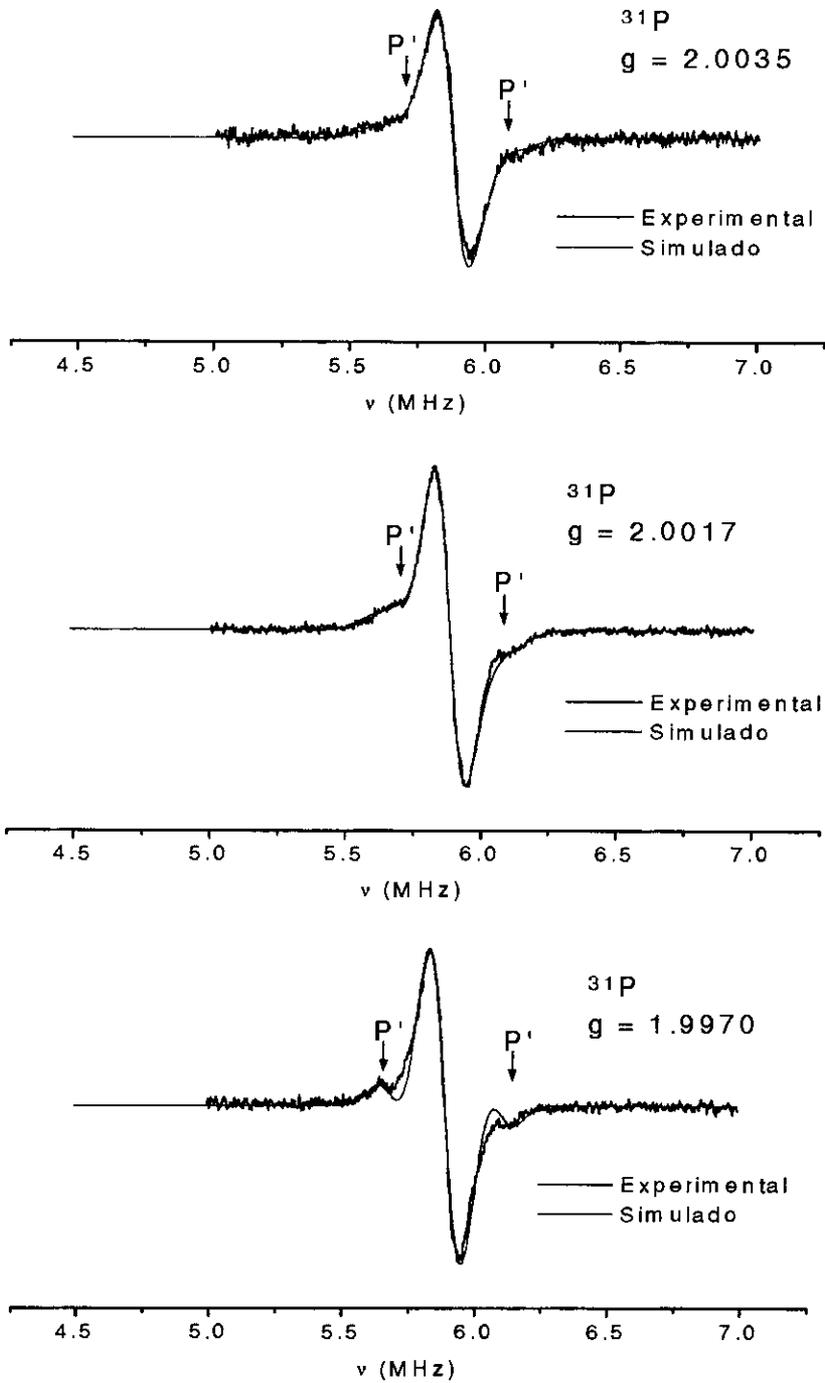


Fig. 5.27 - Simulação de espectros de ENDOR, em três posições de campo selecionadas, na região de núcleos de fósforo da espécie CO_2^- (sinal A3), obtidos a 20 K. Amostra CB-HAP calcinada a 400°C por 3 h.

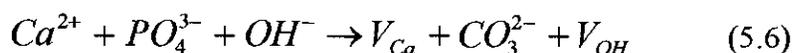
5.4.3 - Localização dos radicais CO_2^- na estrutura da carbo-apatita do tipo B.

Os espectros de infravermelho da amostra CB-HAP é característico de uma carbo-apatita do tipo B por apresentar bandas de absorção em 1498 cm^{-1} e 1417 cm^{-1} (Fig. 3.7), que são associadas a substituição dos íons fosfatos por carbonatos. Como em toda carbo-apatita do tipo B, a amostra também apresenta bandas em 1534 cm^{-1} e 1465 cm^{-1} , que caracterizam a substituição, menos presente, dos íons hidroxilas por carbonatos.

Os espectros de ENDOR na região dos prótons dos radicais CO_2^- , nas amostras aquecidas e não aquecida (Fig. 5.24), são atribuídos a prótons quase esféricamente distribuídos em torno do radical. Esta distribuição de prótons também é observada em torno da espécie CO_2^- em biocarbonatos. A redução da constante superhiperfina e da largura de linha do dublete PD (ver ítem 5.3.2.1), com o aquecimento da amostra, pode ser associada à remoção de moléculas de água de cristalização da vizinhança do centro paramagnético.

Os espectros de ENDOR dos radicais CO_2^- na região dos núcleos de fósforo (Fig. 5.25) para as amostras não-aquecidas e aquecidas a $200^\circ\text{C}/3 \text{ h}$ não apresentaram variações das interações superhiperfinas com o campo aplicado. No entanto, os resultados de ENDOR na região de ^{31}P da espécie CO_2^- , na amostra aquecida a $400^\circ\text{C}/3 \text{ h}$, mostraram pequenas mudanças no espectro obtido com a posição do campo H_0 (Fig. 5.26). O maior destaque desta variação angular é o aparecimento do dublete hiperfino P' na posição $g = 1,9970$, sendo este, portanto, estudado com mais detalhe. As pequenas modificações dos espectros de ENDOR na região dos fósforos da espécie CO_2^- , resultantes do aquecimento (Fig. 5.25), podem ser explicadas por mudanças no campo cristalino em torno do radical, induzidas pela saída de moléculas de água. Estas mudanças de campo cristalino podem ser responsáveis por variações nos parâmetros do Hamiltoniano de spin (fatores-g, larguras de linha e g-strain) da espécie CO_2^- anisotrópica (ítem 5.3.1).

O valor da distância r ($5,3 \text{ \AA}$) sugere fortemente que o radical CO_2^- , formado a partir de grupos carbonatos, está localizado no sítio B (Fig. 5.28), acompanhado de uma vacância no sítio da hidroxila mais próxima, segundo o mecanismo:



Segundo este mecanismo de substituição, cada grupo carbonato que substitue um grupo fosfato introduz uma vacância de OH^- (V_{OH}) e outra de Ca^{2+} (V_{Ca}) adjacentes ao radical. A não observação de fósforos primeiros vizinhos (4.0 Å) deve-se ao fato que a amostra estudada apresenta um alto teor de carbonato tendo como consequência uma alta taxa de substituição dos íons fosfatos.

A hipótese da localização do radical CO_2^- no sítio das hidroxilas (sítio **A**) pode ser descartada, porque, neste caso, interações superhiperfinas com núcleos de fósforo situados a 4.0 Å do radical teriam que ser observadas (ver ítem 5.3.3). A alocação do radical no sítio **A** implica no mecanismo de substituição descrito pela eq. (5.3) em que apenas vacâncias de hidroxilas são criadas, não justificando, porém, a perda de núcleos de fósforo mais próximos.

Como foi discutido no item anterior o valor do ângulo θ_N para os fosforos P' se situa entre 0° a 23° . Estes valores indicam que o radical está posicionado com o carbono ocupando a posição próxima a do fósforo $x = -0.370$, $y = 0.030$ e $z = 0.250$ (conforme mostra a Fig. 5.28) e os oxigênios ocupando posições próximas a $x_1 = -0.484$, $y_1 = -0.156$, $z_1 = 0.250$ e a $x_2 = -0.260$, $y_2 = 0.086$ e $z_2 = 0.426$. A posição do fósforo P' é a $x = 0.030$, $y = 0.400$ e $z = 0.750$ (Fig. 5.28). A diferença entre a distância cristalográfica P - P (5.0 Å) e a encontrada por ENDOR (5.3 Å) pode ser explicada a partir de um ligeiro deslocamento do carbono do radical da posição $x = -0.370$, $y = 0.030$ e $z = 0.250$ em função das diferenças entre as distâncias da ligação P - O do fosfato (1.55 Å) e da ligação C - O do CO_2^- (1.16 Å), assim como dos ângulos O-P-O (111°) e O-C-O (134°). A orientação do radical CO_2^- na carbo-apatita do tipo **B** difere, portanto, da do radical CO_3^{3-} em carbo-apatitas do tipo **B** estudadas por Moens et al. (1994) [36]. Este último radical está orientado com a direção g_{xx} (bissetriz do ângulo O-C-O) paralela ao eixo *c* da apatita.

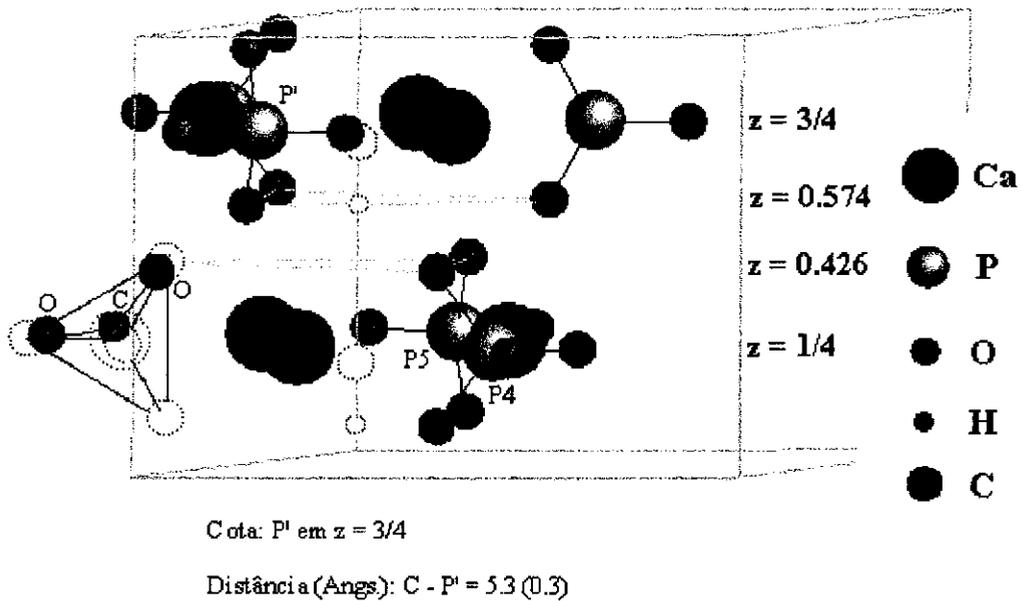


Fig. 5.28 - Provável localização e orientação do radical CO_2^- na rede da carbo-apatita do tipo B (amostra CB-HAP). Os dois átomos de oxigênio do CO_2^- estão situados próximos às posições de dois oxigênios do grupo PO_4^{3-} , respectivamente, em $(-0.484, -0.156, 0.250)$ e em $(-0.260, 0.086, 0.426)$.

Capítulo 6

Propriedades dinâmicas do radical CO_2^- em carbonatos de cálcio e carbo-apatitas

6.1 - Introdução.

Nos capítulos 4 e 5 interpretou-se os espectros de pó de RPE e de ENDOR de biocarbonatos, carbo-apatitas e hidroxiapatitas não-carbonatadas sintéticas. Estabeleceu-se que grande parte dos sinais de RPE induzidos pela radiação γ nestes materiais são atribuídos a radicais CO_2^- em diferentes sítios da rede. Nas amostras de hidroxiapatitas, observou-se predominantemente a presença das espécies CO^- e H-CO^- com simetria axial devida à própria simetria molecular. Ao mesmo tempo, verificou-se que algumas espécies CO_2^- são providas de movimento de rotação [3 - 5, 50].

O espectro de RPE do radical CO_2^- possui simetria ortorrômbica devido à existência de três posições não equivalentes do radical na estrutura. As espécies com simetrias axial e isotrópica são também observadas em apatitas e biocarbonatos. Estas simetrias são decorrentes do movimento de rotação do radical em relação a uma ou mais direções cristalinas. Espécies CO_2^- com simetria axial foram detectadas por Marshall et al. (1964) [41] em monocristais de calcita não hidratados, após serem submetidos à irradiação. Estes autores estudaram as propriedades de rotação do radical CO_2^- ($g_{xx} = 2,0016$; $g_{yy} = 1,9973$; $g_{zz} = 2,0032$) e seu efeito sobre o espectro de RPE [47]. Posteriormente, Hughes e Soos (1970) [48] e Dattagupta e Blume (1974) [49] elaboraram modelos teóricos para explicar a variação da largura de linha de RPE com a temperatura.

Dentre as espécies CO_2^- identificadas em carbo-apatitas sintéticas e carbonatos de cálcio [3 - 5, 24, 25, 27, 74], somente aquelas com $g = 2,0007$ (espécie A) e com $g_{\perp} = 2,0028$ e $g_{\parallel} = 1,9972$ são associadas a graus de liberdade rotacionais. A primeira espécie está associada a uma rotação não restrita a um só eixo [24, 25] e a segunda a uma rotação em

torno de uma direção fixa na rede. Tratamentos térmicos com amostras de carbonato de cálcio revelarem que esta espécie poderia estar associada a moléculas de água [44, 75, 82]. Entretanto, a estrutura e a localização destes radicais na rede cristalina do carbonato de cálcio e da hidroxiapatita ainda é controversa. Miki e Kai (1990) [50] e Callens et al. (1994) [45] mediram a variação da largura de linha da espécie CO_2^- isotrópica com a temperatura em amostras de corais aragoníticos e monohidrocalcitas sintéticas, respectivamente. Callens et al. usou o modelo de Hughes e Soos, que descreve a rotação do radical CO_2^- em sítios da rede cristalina, para simular o comportamento da largura de linha desta espécie com a temperatura. A análise feita por estes autores foi, entretanto, limitada pela dificuldade de se medir a largura de linha da espécie na frequência de microonda de 9,5 GHz e ao pequeno número de pontos experimentais usados na simulação.

Neste capítulo investiga-se a influência do movimento de rotação sobre o espectro de RPE de radicais CO_2^- produzidos pela radiação γ em carbo-apatitas sintéticas do tipo A e B e carbonatos de cálcio naturais. O comportamento da largura de linha com a temperatura da espécie CO_2^- isotrópica, observada nas amostras de carbo-apatita do tipo B e carbonatos, é analisado sob os modelos analíticos que descrevem a rotação de radicais em sítios da rede (Dattagupta e Blume) [49] e em meios viscosos (Ayant et al., 1975) [94]. O comportamento da largura de linha da espécie CO_2^- axial, observada na carbo-apatita do tipo A, é analisado sob o modelo de Hughes e Soos [48]. As amostras utilizadas neste estudo foram uma carbo-apatita do tipo A (amostra CA-HAP) e outra do tipo B (amostra CB-HAP1), uma calcita de espeleotema (amostra SB) e uma aragonita de coral (amostra RS1).

Além do movimento de rotação dos radicais CO_2^- , as propriedades de vibração destas moléculas são analisadas através da variação da interação hiperfina do elétron desemparelhado com o spin nuclear do ^{13}C em função da temperatura.

6.2 - Propriedades vibracionais do radical CO_2^- .

6.2.1 - Dependência das interações hiperfinas com a temperatura: Modelo de Dreybrodt.

O modelo de Dreybrodt [95] foi originalmente desenvolvido para moléculas diatômicas do tipo X_2^- e XY^- , como F_2^- , Cl_2^- , FCl^- e FBr^- , em cristais alcalinos, como NaCl , KCl e KF . O comportamento experimental de interações hiperfinas com a temperatura pode ser entendido pelo modelo descrito a seguir.

O tensor hiperfino A é uma função das distâncias internucleares R da molécula e das distâncias ρ_i dos seu átomos aos seus primeiros vizinhos na rede cristalina. Em consequência, a vibração localizada da molécula e a agitação térmica da rede produzem mudanças no tensor A .

Expandindo-se o tensor A em série de Taylor e calculando-se o valor médio com a função de onda de vibração $|v, l\rangle$, obtem-se a seguinte expressão após o promediamento sobre todas as vibrações:

$$\begin{aligned} \tilde{A}(T) = \langle v, l | \tilde{A} | v, l \rangle_m = \tilde{A}_0 + \left. \frac{\partial \tilde{A}}{\partial R} \right|_{R_0} \langle v | R - R_0 | v \rangle_m + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \tilde{A}}{\partial R^2} \right|_{R_0} \langle v | (R - R_0)^2 | v \rangle_m + \\ + \frac{1}{2} \langle l | (\rho - \rho_0)^2 | l \rangle_m \sum_{i,j} \left. \frac{\partial^2 \tilde{A}}{\partial \rho_i \partial \rho_j} \right|_{\rho_0} \end{aligned} \quad (6.1)$$

onde $|v\rangle$ corresponde à vibração molecular localizada e $|l\rangle$ à vibração da rede supondo harmônica. Os elementos de matriz em R e ρ da eq. (6.1) foram obtidos por Makhanekh (1961) [96] e por James (1962) [97], respectivamente. Promediando-se estes elementos sobre todas as vibrações:

$$\langle v | R - R_0 | v \rangle_m = \frac{3}{2BK_0} \coth \frac{\hbar\omega}{2kT} \quad (6.2)$$

$$\langle v | (R - R_0)^2 | v \rangle_m = \frac{1}{B^2 K_0} \coth \frac{\hbar\omega}{2kT} \quad (6.3)$$

$$\langle 1 | (\rho - \rho_0)^2 | 1 \rangle_m = \langle u^2 \rangle(T) \quad (6.4)$$

onde ω é a frequência de vibração da molécula, T é a temperatura em K, B e K_0 são as constantes do potencial de Morse [98]. A função $\langle u^2 \rangle(T)$ é o deslocamento médio quadrático dos íons em relação aos seus sítios. Admitindo-se uma aproximação harmônica para este termo [97], temos

$$\langle u^2 \rangle(T) = \frac{3\hbar}{mk\theta_d} \left\{ \frac{\phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right\} \quad (6.5)$$

A função $\phi(x)$ é dada por:

$$\phi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{\xi d\xi}{\exp(\xi) - 1} \quad (6.6)$$

onde $x = \theta_d/T$, m é a massa do íon e θ_d é a temperatura de Debye da rede. Para resolver a integral acima, considera-se que [99]:

$$\frac{\xi}{\exp(\xi) - 1} \cong 1 - \frac{1}{2}\xi + \dots \quad (6.7)$$

Então,

$$\phi(x) \cong 1 - \frac{1}{4}x \quad (6.8)$$

e

$$\langle u^2 \rangle(T) \cong \frac{3\hbar T}{mk\theta_d^2} \quad (6.9)$$

Portanto, a função que descreve o comportamento do tensor A com a temperatura é expressa na forma:

$$\tilde{A}(T) = \tilde{A}_0 + K_1 \coth \frac{\hbar\omega}{2kT} + K_2 T \quad (6.10)$$

onde A_0 , K_1 e K_2 são independentes da temperatura e o segundo e o terceiro termos correspondem às contribuições da vibração molecular e da vibração dos íons da rede, respectivamente. Este modelo foi usado para explicar a variação da interação hiperfina da espécie $^{13}\text{CO}_2^-$ isotrópica com a temperatura. Apesar do modelo de Dreybrodt, como foi dito anteriormente, ter sido concebido para o caso de moléculas diatômicas, ele será utilizado na análise da variação das interações hiperfinas com a temperatura para moléculas triatômicas, como o CO_2^- . Alguns autores, como Serway et al. (1973) [100], utilizaram este mesmo modelo para o caso de moléculas tetratômicas, como o radical CO_3^{3-} .

6.2.2 - Variação da interação hiperfina com ^{13}C com a temperatura: espécie CO_2^- isotrópica.

As propriedades vibracionais do radical CO_2^- foram estudadas em amostras de biocarbonatos. O espectro hiperfino com o ^{13}C ($I = 1/2$) é constituído por um dublete hiperfino isotrópico (14,8 mT a $T = 300$ K), centrado em $g = 2,0007$, e foi observado em banda X e Q (**Fig. 6.1**). A temperatura ambiente, a constante hiperfina ($A = 14,8$ mT) possui o mesmo valor das calcitas sintéticas [25], sugerindo que a densidade de spin do elétron desemparelhado no átomo de carbono é pouco sensível a variações da estrutura local da vizinhança dos radicais.

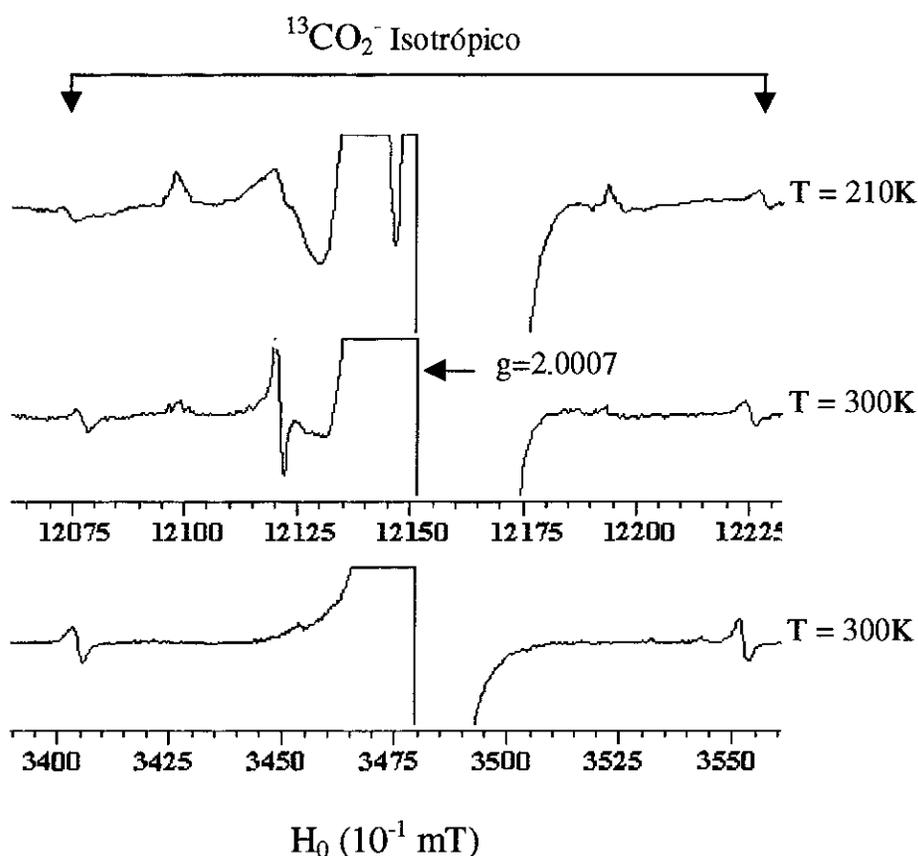


Fig. 6.1 - Medidas em banda Q e banda X da amostra RS1 mostrando o dublete hiperfino da espécie $^{13}\text{CO}_2^-$ isotrópica.

No intervalo de temperatura em que o espectro da espécie é observado (200 - 300 K), a constante hiperfina diminui de 15,2 a 14,8 mT (**Fig. 6.2**). Considerando-se que a maior parte da densidade do spin do elétron desemparelhado do radical CO_2^- se concentra no átomo de carbono (66%) [40, 42], isto indica que há uma perda de densidade de spin eletrônico do átomo de carbono para os íons de oxigênio com o aumento de temperatura, devido às vibrações moleculares e dos ligantes.

Do ajuste dos dados experimentais com o modelo de Dreybrodt (**eq. 6.10**), obteve-se os seguintes valores para A_0 , K_1 e ν_1 .

$$A_0 = 19,28 \pm 1,53 \text{ mT},$$

$$K_1 = - 3,94 \pm 0,57 \text{ mT e}$$

$$\nu = \omega/2\pi = (1,7 \pm 0,3) \times 10^{13} \text{ Hz.}$$

Este valor da frequência de vibração ν é um pouco menor do que o encontrado por Serway et al. (1973) [100], ou seja, $2,9 \times 10^{13}$ Hz para os radicais CO_3^{3-} em monocristais de calcita. Estes autores também utilizaram o modelo de Dreybrodt para descrever os modos vibracionais do radical CO_3^{3-} .

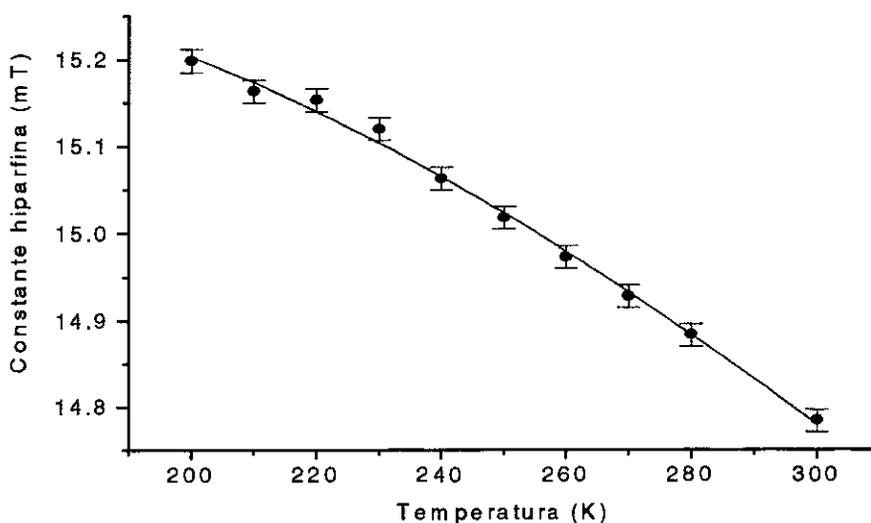


Fig. 6.2 - Variação do acoplamento hiperfino com a temperatura para a espécie $^{13}\text{CO}_2^-$ isotrópica na amostra RS1. Os valores experimentais foram ajustados com a eq. de Dreybrodt $A = A_0 + K_1 \coth(h\nu/2kT)$ sem a contribuição da vibração dos ligantes.

A **figura 6.2** mostra que a equação de Dreybrodt (**eq. 6.10**), sem o termo da vibração da rede ($K_2 = 0$), simula satisfatoriamente os valores experimentais da constante hiperfina. Este resultado mostra que os radicais CO_2^- girando livremente em amostras de bioaragonitas sofrem pouca ou nenhuma influência das vibrações dos íons mais próximos localizados nos sítios da rede.

6.3 - Propriedades rotacionais do radical CO_2^- .

6.3.1 - Dependência da largura de linha de RPE com a temperatura de um radical girando em um sítio da rede cristalina: Modelo de Hughes e Soos.

O modelo de Hughes e Soos [48] foi desenvolvido para descrever o movimento rotacional de radicais ligados aos sítios da rede cristalina. Ele considera que o Hamiltoniano de spin de um centro paramagnético girando num sítio da rede é dado por $\mathfrak{K}(t) = \beta_e \mathbf{S} \cdot \mathbf{g}(t) \cdot \mathbf{H}$, onde β_e é o magneton de Bohr, \mathbf{S} é o operador de spin do elétron desemparelhado, \mathbf{H} é o campo magnético aplicado e $\mathbf{g}(t)$ é o tensor-g variando aleatoriamente com o tempo. Este formalismo foi originalmente desenvolvido e aplicado ao radical CO_2^- formado pela radiação ionizante em monocristais de calcita (CaCO_3). Estes defeitos são formados em sítios dos grupos carbonatos e são capazes de realizar rotações em torno da direção [111] da calcita entre 3 posições separadas por $\pm 2\pi/3$ no plano (111). Estas posições são cristalograficamente, mas não magneticamente, equivalentes. O radical se reorienta entre estas posições através de ativação térmica acima de 150 K a uma taxa dada por:

$$\omega_e = R_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (6.11)$$

onde R_0 é um fator pré-exponencial igual a $7,0 \times 10^{10}$ Hz, ΔE é a energia de ativação e T é a temperatura. Este movimento de rotação termicamente ativado se reflete na mudança da largura de linha do espectro de RPE com a temperatura. No caso estudado por Hughes e Soos, a rotação do radical se processa no plano (111) e somente as componentes em g_{xx} e g_{yy} variam de largura.

O modelo adotado por Hughes e Soos é similar ao proposto por McMillan e Marshall (1968) [47], ou seja, o radical realiza rotações instantâneas de $\pm 2\pi/3$ em torno do eixo z do CO_2^- . O sistema de coordenadas é definido escolhendo-se o eixo z paralelo ao eixo [111] da calcita, o eixo x ao longo do eixo C_2 da molécula e o eixo y perpendicular a x e a z. Os valores principais do tensor-g correspondentes aos eixos z, y e x, respectivamente, são:

$$g_0 = \begin{pmatrix} 2,0032 & 0 & 0 \\ 0 & 1,9973 & 0 \\ 0 & 0 & 2,0016 \end{pmatrix} \quad (6.12)$$

Portanto, os tensores-g das outras duas orientações do CO_2^- são:

$$g_{\pm 1} = R^{-1} \left(\pm \frac{2\pi}{3} \right) g_0 R \left(\pm \frac{2\pi}{3} \right) \quad (6.13)$$

onde \mathbf{R} é a matriz rotação em torno do eixo z dada por:

$$R \left(\pm \frac{2\pi}{3} \right) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & \pm \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & \mp \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (6.14)$$

Desta forma na ausência de movimento, as frequências de Larmor das 3 orientações do CO_2^- são dadas por:

$$\omega_\sigma = \beta |\tilde{g}_\sigma \cdot \mathbf{H}_0| / \hbar \quad (6.15)$$

com $\sigma = 0, -1, +1$. Como $kT \gg \beta H |\omega_\sigma - \omega_{\sigma'}|$, mesmo às mais baixas temperaturas, e as 3 orientações são cristalograficamente equivalentes, as populações de spin de equilíbrio nestas posições podem ser tomadas como iguais. Por simetria, rotações de $\pm 2\pi/3$ em torno do eixo z ocorrem com a mesma probabilidade, de forma que as reorientações instantâneas do CO_2^- são completamente especificadas por $g(t)$ que assume cada um dos seus 3 valores permitidos com igual probabilidade.

6.3.1.1 - A aproximação secular.

A magnetização complexa resultante das três orientações do radical CO_2^- pode ser escrita como:

$$M = \sum_{\sigma=-1}^1 M_{\sigma} \quad (6.16)$$

que pode ser obtida, na aproximação secular, das equações simultâneas

$$\left[(\omega - \omega_{\sigma}) + i(2\omega_e + \omega_r) \right] M_{\sigma} + i\omega_e \sum_{\sigma' \neq \sigma} M_{\sigma'} = -\frac{1}{3} C \quad (6.17)$$

onde C é uma constante de normalização, ω_r corresponde à largura de linha residual (não devida ao movimento) e M_{σ} é a magnetização do radical correspondente à orientação σ .

Por simplicidade, pode-se também escrever as frequências de Larmor correspondentes às três orientações do CO_2^- por:

$$\omega_{\sigma} = \bar{\omega} + \sigma\Delta \quad (6.18)$$

onde $\bar{\omega} = (\omega_0 + \omega_1 + \omega_{+1})/3$ e Δ é uma função do ângulo θ entre o vetor campo magnético H_0 e o eixo trigonal da calcita dada por:

$$\Delta(\theta) = \frac{\sqrt{3}}{4} \beta H_0 (g_{yy} - g_{xx}) \text{sen}^2 \theta \quad (6.19)$$

O espectro de absorção $I(\Omega)$, na aproximação secular, é a parte imaginária da magnetização complexa obtida da eq. (6.17):

$$I(\Omega) = \frac{1}{3\pi\omega_e} \operatorname{Im} \left\{ \frac{3(\alpha + 1)^2 + b^2}{\alpha^3 - \alpha(3 - b^2) - 2} \right\} \quad (6.20)$$

onde $\Omega = \omega - \bar{\omega}$, $\alpha = (2\omega_k + \omega_\tau - i\Omega)/\omega_k$ e $b = \Delta/\omega_k$.

No regime de baixa rotação (150 - 240 K), quando $\omega_k < \Delta$, o CO_2^- executa breves “saltos” entre as orientações de equilíbrio ($-2\pi/3, 0, 2\pi/3$) em torno de [111], e a aproximação secular dada pela eq. (6.20) resulta em:

$$\Gamma = \frac{2}{\sqrt{3}}(\omega_\tau + 2\omega_e) \quad (6.21)$$

onde Γ é a largura da linha de RPE centrada em ω_σ . Os termos em ω_k^2/Δ foram desprezados. Quando $\omega_k \rightarrow \Delta$ ($T \sim 250$ K), as duas linhas em g_{xx} e em g_{yy} se movem uma em direção a outra e quando $\omega_k > \Delta$ (regime de alta rotação; 250 - 380 K), uma única absorção em $\bar{\omega}$ é observada. Portanto, a largura de linha na aproximação secular para este regime será:

$$\Gamma = \frac{2}{\sqrt{3}} \left(\omega_\tau + \frac{2\Delta^2}{9\omega_e} \right) \quad (6.22).$$

Os termos em $(\Delta/\omega_k)^2$ foram desprezados. As eqs. (6.21) e (6.22) respondem pelo alargamento e o estreitamento (“motional narrowing”), respectivamente, da linha de RPE no plano de rotação do radical com o aumento de temperatura.

6.3.1.2 - O alargamento não-secular.

A aproximação secular, obtida das eqs. modificadas de Bloch (eqs. 6.17), é capaz de descrever quantitativamente o comportamento do espectro de RPE com a temperatura até 380 K, assumindo-se ω_k variando exponencialmente com T (eq. 6.11). Acima de 380 K a aproximação secular não é mais válida e contribuições não-seculares precisam ser incluídas.

De acordo com o presente formalismo, em cada posição de equilíbrio em torno de [111], o elétron desemparelhado do radical está sujeito a um campo efetivo dado por:

$$\mathbf{h}_\sigma = \tilde{g}_\sigma \cdot \mathbf{H}_0 \quad (6.23)$$

Estes campos efetivos, ao longo dos quais os spins são quantizados, não são paralelos a não ser que \mathbf{H}_0 seja paralelo ao eixo trigonal da calcita. O ângulo $\theta_{\sigma\sigma'}$ entre \mathbf{h}_σ e $\mathbf{h}_{\sigma'}$ é dado por

$$\cos\theta_{\sigma\sigma'} = \frac{\mathbf{h}_\sigma \cdot \mathbf{h}_{\sigma'}}{|\mathbf{h}_\sigma| |\mathbf{h}_{\sigma'}|} \quad (6.24)$$

A probabilidade de que a reorientação instantânea $\sigma \rightarrow \sigma'$ induza uma transição de spin é:

$$P_{\sigma\sigma'} = \text{sen}^2 \frac{1}{2} \theta_{\sigma\sigma'} \quad (6.25)$$

Portanto, o movimento do radical induz transições em S_z porque ele modula a direção ao longo da qual os spins efetivos são quantizados.

A relaxação spin-rede devida à rotação do íon CO_2^- é estimada promediando-se $P_{\sigma\sigma'}$ sobre as possíveis reorientações e multiplicando-se pela taxa de reorientação ω_e . O resultado em primeira ordem será:

$$\Gamma_{\bar{n} \text{ sec}} \sim \frac{3\omega_e}{16} \left(\frac{g_{yy} - g_{xx}}{\bar{g}} \right)^2 (1 - \cos^4 \theta) \quad (6.26).$$

Dattagupta e Blume (1974) [49] também estudaram o movimento de rotação do radical CO_2^- no monocristal de calcita baseado no mesmo mecanismo adotado por Hughes e Soos. Eles utilizaram uma teoria estocástica baseada na diagonalização do Hamiltoniano:

$$\mathbf{x}(t) = \beta_e \mathbf{S} \cdot \mathbf{g}(t) \cdot \mathbf{H}$$

onde $\mathbf{g}(t)$ é o tensor-g modulado pela rotação do radical. De acordo com este modelo, a eq. (6.26) obtida por Hughes e Soos [48] somente é verdadeira para $\omega_e \ll \bar{\omega}$ e corresponderia à contribuição não-secular da modulação dinâmica do tensor-g. De acordo com os mesmos autores, a parte não-secular desta interação possui quase nenhuma influência sobre a relaxação do sistema de spins considerado, sendo, portanto, desprezível em relação à parte secular (eq. 6.22) em todo intervalo de temperatura da medida.

Sendo assim, o alargamento de linha observado a altas temperaturas (> 380 K) somente pode ser explicado por um outro mecanismo de relaxação. Dattagupta e Blume propuseram a relaxação spin-rede em que fônons da rede, além de causar os “saltos” de reorientação dos íons O_2 e a conseqüente modulação do tensor-g, podem também produzir uma relaxação diretamente nos spins dos radicais. Esta interação spin-rede deduzida por Dattagupta e Blume é expressa por:

$$\Gamma_{spin-rede} = \langle h^2 \rangle_m \omega_e \quad (6.27)$$

onde $\langle h^2 \rangle_m \cong 5,004 \times 10^{-5}$ é a média quadrática sobre os campos magnéticos efetivos produzidos pelos fônons que variam a cada instante. Portanto, tanto o modelo de Hughes e Soos quanto o de Dattagupta e Blume serão aplicados aos dados experimentais de variação da largura de linha de RPE com a temperatura utilizando-se simplesmente as eqs. (6.21), (6.22) e (6.27).

6.3.2 - Dependência da largura de linha de RPE com a temperatura de um radical girando em um meio viscoso: Modelo de Ayant et al..

O modelo analítico desenvolvido por Ayant et al. [94] descreve a dependência com a temperatura do espectro de RPE de radicais livres em meios viscosos (solventes líquidos). A espécie paramagnética estudada pelos autores foi o radical tanônio em solução de metanol a diferentes concentrações e temperaturas. A equação da largura de linha de RPE proposta por Ayant et al. é composta de dois termos: um dependente da temperatura e independente da

concentração (Γ_0) e outro dependente da concentração e da temperatura ($\Gamma_N C$), ou seja:

$$\Gamma = \Gamma_0 + \Gamma_N C \quad (6.28)$$

onde C é a concentração. No estudo do radical CO_2^- girando isotropicamente em amostras de carbonatos de cálcio e carbo-apatitas, a concentração é constante. A interpretação de cada termo da eq. acima será dado a seguir.

6.3.2.1 - Interpretação do termo Γ_0 .

O termo Γ_0 é o resultado da soma de 4 processos:

- (P1) Imperfeições do espectrômetro.
- (P2) Interações hiperfinas não-resolvidas.
- (P3) Modulação dos tensores \mathbf{g} e hiperfino \mathbf{A} pelo movimento rotacional desordenado do radical.
- (P4) Interação spin-rotação.

Os processos **P1** e **P2** juntos correspondem a um termo independente da temperatura (c_0). O processo **P3** leva a uma largura de linha como função decrescente com o aumento de temperatura (T) e dependente do número quântico magnético do spin nuclear m_I . Este último processo é resultado de uma simplificação das fórmulas fornecidas por Wilson e Kivelson (1966) [101], devido ao fato de que o acoplamento hiperfino é pequeno em relação à frequência de ressonância ω_0 e de que, por hipótese, os tensores \mathbf{g} e \mathbf{A} são coaxiais. O tempo de relaxação T_2 é ligado à largura de linha de RPE medida pico a pico por:

$$\Gamma = \frac{2}{\sqrt{3}\gamma_S T_2} \quad (6.29)$$

e dado por:

$$\frac{1}{T_2} = \alpha + \beta m_I + \gamma m_I^2 \quad (6.30)$$

$$\text{onde } \frac{\alpha}{\tau_R} = \frac{1}{15}(\delta A)^2 \left(1 + \frac{7}{3}p\right) + \frac{1}{45}(\delta g \omega_0)^2 \left(1 + \frac{3}{4}p\right) \quad (6.31)$$

$$\frac{\beta}{\tau_R} = \frac{4}{45} \delta A \delta g \omega_0 \left(1 + \frac{3}{4}p\right) \quad (6.32)$$

$$\frac{\gamma}{\tau_R} = \frac{1}{18}(\delta A)^2 \left(1 - \frac{1}{5}p\right) \quad (6.33)$$

onde $\delta A = A_{//} - A_{\perp}$, $\delta g = g_{//} - g_{\perp}$ e γ_S é a constante giromagnética do elétron. As expressões de τ_R (tempo de correlação rotacional da molécula) e p são:

$$\tau_R = \frac{4\pi\eta r_e^3}{3kT} \quad (6.34)$$

$$p = \frac{1}{1 + (\omega_0 \tau_R)^2} \quad (6.35)$$

onde η é o coeficiente de viscosidade do solvente e r_e é o raio efetivo rotacional da molécula.

O processo **P4** (efeito spin-rotação) [102] é o resultado da interação do spin do elétron desemparelhado com campos magnéticos flutuantes provenientes da rotação das cargas nucleares que compõem a molécula. Ele fornece uma largura de linha de RPE como função crescente de T e é expresso por:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{(\Delta g_{//}^2 + 2\Delta g_{\perp}^2)}{9\tau_R} = \frac{(\Delta g_{//}^2 + 2\Delta g_{\perp}^2)kT}{12\pi\eta r_e^3} \quad (6.36)$$

onde $\Delta g_i = g_i - 2,0023$.

Portanto, supondo $\omega_0\tau_R \gg 1$, que permite que se despreze p das relações (6.31) - (6.33), a largura de linha de RPE a concentração nula pode ser escrita como:

$$\Gamma_0 = c_0 + c_1\left(\frac{\eta}{T}\right) + c_2\left(\frac{T}{\eta}\right) \quad (6.37)$$

onde c_0 , c_1 e c_2 são independentes da temperatura. Normalmente a expressão da viscosidade η como função da temperatura, para líquidos como o metanol e a água, é dada aproximadamente por [103]:

$$\eta = C_0 \exp\left(\frac{C_1}{T}\right) \quad (6.38)$$

para o metanol os valores das constantes C_0 e C_1 são, respectivamente, $8,11 \times 10^{-8}$ kg/m.s e 1265 K.

6.3.2.2 - Interpretação do termo Γ_N .

Dois processos contribuem para a largura de linha de RPE Γ_N :

(P5) Acoplamento dipolar magnético.

(P6) Interação de troca (exchange) [104].

Ambas as interações acima são baseadas em um modelo difusional clássico em que os radicais paramagnéticos são considerados como esferas duras de diâmetros $a = 2b$ e cujos centros estão separados por uma distância r_e . A constante de difusão (D) do centro de uma esfera é:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta b^*} \quad (6.39)$$

onde b^* é um raio efetivo não necessariamente igual a r_e ou b .

O processo **P5** corresponde à interação dipolar magnética entre dois spins eletrônicos pertencentes a dois radicais diferentes. Esta interação leva a uma largura de linha de RPE que decresce com T e é expressa por:

$$\left(\frac{1}{T_2}\right)_{dip} = \frac{19}{12} \pi \gamma_S^4 \hbar^2 J(0)n \quad (6.40)$$

onde n é o número de radicais por unidade de volume e J(0) é dado por:

$$J(0) = \frac{4}{135bD} \quad (6.41)$$

As relações (6.29) e (6.39) - (6.41) permitem exprimir a largura de linha de RPE devida à interação dipolar magnética entre os radicais como:

$$\Gamma_N^{dip} = 8,47 \frac{b^*}{b} \left(\frac{\eta}{T}\right) \quad (6.42).$$

O processo **P6** representa uma interação de troca do tipo $J(r)\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ entre dois radicais com spins eletrônicos \mathbf{S}_1 e \mathbf{S}_2 , respectivamente. Na ausência de estrutura hiperfina ($I = 0$) esta interação não produz nenhum efeito sobre a relaxação $1/T_2$, não contribuindo, portanto, para a largura de linha. O termo J(r) é a chamada integral de troca, que, segundo o modelo de Ayant et al., é nula para $r > r_0$ e igual a uma constante J para $a < r < r_0$. Esta interação conduz a uma largura de linha que cresce com T dada por:

$$\left(\frac{1}{T_2}\right)_{troca} = \frac{4r_0}{3b^*} \left(\frac{I}{2I+1}\right) \frac{kT}{\eta} n\varphi(u) \quad (6.43)$$

Para $I = 1/2$, onde I é o spin do núcleo hiperfino, a eq. (6.43) se torna:

$$\left(\frac{1}{T_2}\right)_{troca} = \frac{r_0}{3b^*} \frac{kT}{\eta} n\varphi(u) \quad (6.44)$$

Para $I = 0$, o termo de troca se anula, de acordo com a eq. (6.43). A função $\varphi(u)$ é expressa por:

$$\varphi(u) = 1 - \operatorname{Re} \left\{ \frac{\lambda + \left(\frac{u}{\zeta}\right) \operatorname{tgh} \left[(1 - \lambda) \frac{\zeta}{u} \right]}{1 + \left(\frac{\lambda\zeta}{u}\right) \operatorname{tgh} \left[(1 - \lambda) \frac{\zeta}{u} \right]} \right\} \quad (6.45)$$

com

$$u = \frac{1}{r_0} \sqrt{\frac{D}{J}}, \quad \lambda = \frac{a}{r_0} \quad (6.46)$$

onde $\zeta = (i/2)^{1/2}$. Portanto, a largura de linha devida à interação de troca será:

$$\Gamma_N^{troca} = \frac{2k}{3\sqrt{3}\gamma_s} \left(\frac{r_0}{b^*}\right) \frac{T}{\eta} \varphi \left(\frac{2,71 \times 10^{-7} \sqrt{T}}{\sqrt{r_0^2 b^* J}} \sqrt{\eta} \right) \quad (6.47)$$

Então, a largura de linha total Γ_N será dada por:

$$\Gamma_N = c_3 \left(\frac{\eta}{T}\right) + c_4 \left(\frac{T}{\eta}\right) \varphi \left(c_5 \sqrt{\frac{T}{\eta}} \right) \quad (6.48)$$

onde c_3 , c_4 e c_5 são independentes da temperatura. Do ponto de vista da simulação da variação experimental da largura de linha de RPE com a temperatura, segundo o modelo de Ayant, o termo em c_1 da eq. (6.37) é completamente equivalente ao termo em c_3 da eq. (6.48), já que os dois termos possuem a mesma dependência em η e T (η/T) não podendo, portanto, serem distinguidos. Como consequência, a função total largura de linha de RPE Γ será dada por:

$$\Gamma = c_0 + c_1 \left(\frac{\eta}{T} \right) + c_2 \left(\frac{T}{\eta} \right) + c_3 \left(\frac{T}{\eta} \right) \varphi \left(c_4 \sqrt{\frac{T}{\eta}} \right) \quad (6.49)$$

Como será discutido a seguir, a eq. (6.49) será aplicada no ajuste da curva experimental da variação da largura da linha de RPE de radicais CO_2^- com a temperatura em amostras de carbonatos de cálcio naturais e carbo-apatitas do tipo B irradiados.

6.3.3 - Rotação do radical CO_2^- em carbonatos de cálcio e carbo-apatitas do tipo B: espécie CO_2^- com simetria isotrópica.

Os espectros de RPE das amostras CB-HAP1, RS1 e SB foram obtidos em 34 GHz porque nesta frequência de microonda é possível separar o espectro da espécie CO_2^- isotrópica (espécie A) das outras espécies (**Fig. 6.3**). As medidas de largura de linha foram realizadas em espectros obtidos com potência de microondas de 90 mW e 0,1 mT de amplitude de modulação. Altas potências de microondas puderam ser utilizadas porque o sinal em $g = 2,0007$ somente satura em ~ 200 mW, em todas as amostras estudadas.

A **figura 6.4** mostra que a espécie CO_2^- isotrópica apresenta um estreitamento de linha (190 - 240 K) seguido de um alargamento (240 - 300 K) com o aumento de temperatura.

Os dados experimentais foram inicialmente ajustados com as eqs. (6.22) e (6.27) para os regimes de estreitamento e alargamento (modelos de Hughes e Soos e Dattagupta e Blume). Pode-se observar que, para todas as amostras, a eq. (6.27) ajusta bem a região de alargamento, mas a eq. (6.22) não é capaz de ajustar o intervalo de estreitamento (**Fig. 6.4**). Isto indica que o modelo de Dattagupta e Blume [49] não é totalmente adequado à descrição do comportamento térmico da relaxação de spin dos radicais CO_2^- executando rotações desordenadas na rede de carbonatos e carbo-apatitas do tipo B.

Segundo os modelos de Hughes e Soos e Dattagupta e Blume, os valores de ΔE para o intervalo de temperatura de 240 K a 300 K são $0,045 \pm 0,001$ eV, $0,042 \pm 0,001$ eV e $0,033 \pm 0,001$ eV para as amostras CB-HAP1, SB e RS1, respectivamente. Estes valores são menores que aqueles obtidos por Callens et al. (1994) [45], $\Delta E = 0,19$ eV, usando o modelo de Hughes e Soos para a espécie CO_2^- isotrópica em monohidrocalcitas sintéticas.

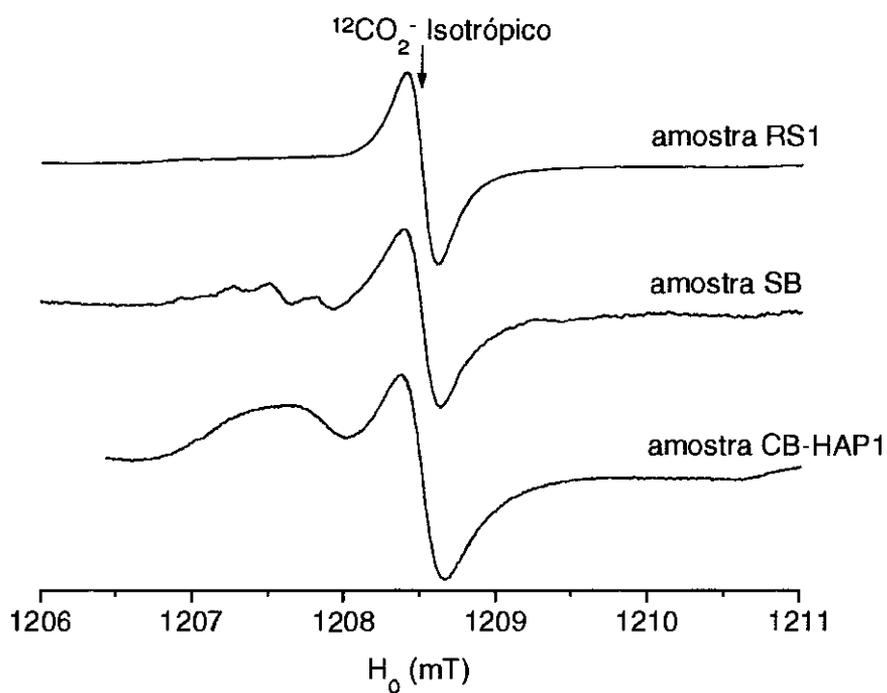


Fig. 6.3 - Espectros de RPE obtidos em 34 GHz e a temperatura ambiente das amostras RS1, SB e CB-HAP1 irradiadas com raios γ , mostrando a espécie isotrópica $^{12}\text{CO}_2^-$ ($g = 2,0007$).

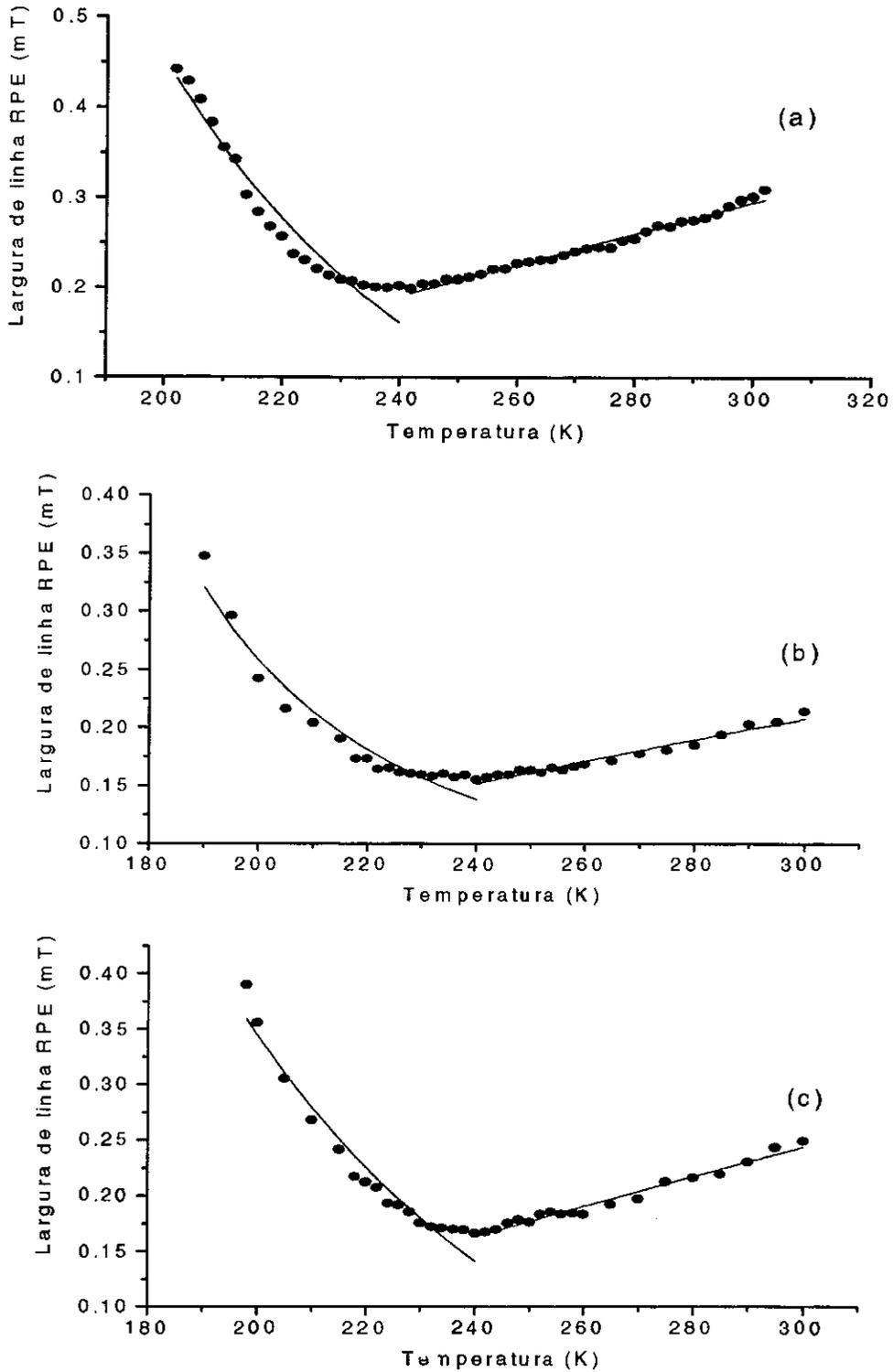


Fig. 6.4 - Variação da largura de linha de RPE com a temperatura do sinal em $g = 2,0007$ ajustada com as eqs. (6.22) e (6.27). (a) Amostra CB-HAP1, (b) amostra RS1 e (c) amostra SB. O erro experimental nas medidas pico a pico das larguras de linha foi $\pm 0,02$ mT.

Os dados da variação de largura de linha com a temperatura foram então ajustados pela eq. (6.49) do modelo de Ayant et al. (1975) [94] que descreve o movimento de radicais em meios viscosos. Os parâmetros do ajuste, obtidos por regressão, são mostrados na **Tabela 6.1**. As interações de troca (eq. 6.43) não foram consideradas ($c_3 = 0$) devida à ausência de estrutura hiperfina (^{12}C ; $I = 0$). Portanto, $\Gamma = \Gamma_0$ e a eq. (6.49) se torna idêntica à eq. (6.37).

Amostra	c_0 (mT)	c_1 (10^{-4} mT.K.m.s/kg)	c_2 (mT.kg/K.m.s)
RS1	0.14 ± 0.0012	2.10 ± 0.037	0.63 ± 0.024
SB	0.13 ± 0.0024	4.30 ± 0.099	0.97 ± 0.042
CB-HAP1	0.15 ± 0.0042	6.50 ± 0.2	1.21 ± 0.058

Tabela 6.1 - Parâmetros do ajuste com o modelo de Ayant et al. (eq. 6.37) para as amostras RS1, SB e CB-HAP1, obtidos por regressão. $\eta = 3,8 \times 10^{-7} \exp(2314/T)$ kg/m.s (- 9,3°C a 30°C).

A equação (6.37) foi usada para ajustar os dados experimentais levando-se em conta a hipótese de que a espécie CO_2^- isotrópica está associada a moléculas de água [44, 75, 82]. Em consequência, o meio viscoso foi considerado como tendo a viscosidade da água aproximadamente dada por:

$$\eta = C_0 \exp\left(\frac{C_1}{T}\right) \quad (6.38)$$

com $C_0 = 3,8 \times 10^{-7}$ kg/m.s e $C_1 = 2314$ K, para o intervalo de temperatura de - 9,3°C a aproximadamente 30°C [103].

Pode-se verificar que a eq. (6.37), com os parâmetros da **Tabela 6.1** e η dado pela relação (6.38) com os valores de C_0 e C_1 dados acima, proporciona um bom ajuste dos valores experimentais de largura de linha para o intervalo 263,7 - 300 K e para temperaturas mais baixas até ~200 K (**Fig. 6.5**). Para todas as amostras estudadas, esta curva teórica simula

melhor os dados experimentais que aquela obtida por Hughes e Soos (1970) [48] e Dattagupta e Blume (1974) [49]. Muitas tentativas foram feitas para ajustar a curva experimental da largura de linha com η de outras substâncias, como o metanol, etanol, glicerina, etc, mas nenhuma delas gerou tão bons ajustes como aqueles obtidos com a viscosidade da água. Do parâmetro de ajuste c_1 da eq. (6.37), pode-se obter os valores do raio efetivo rotacional r_e e do tempo de correlação τ_R da molécula (Tabela 6.2), através das seguintes relações:

$$r_e = 5.69 \times 10^{-9} \sqrt[3]{c_1} \quad (6.50)$$

$$\tau_R = 3.035 \times 10^{23} r_e^3 \left(\frac{\eta}{T} \right) \quad (6.51)$$

Amostra	r_e (Å)	$\tau_R/(\eta/T)$ (10^{-5} K.m.s ² /kg)	τ_R (10^{-11} s) a T = 300 K	τ_R (10^{-9} s) a T = 200 K
RS1	3.38 ± 0.02	1.17 ± 0.02	3.33 ± 0.06	2.36 ± 0.05
SB	4.29 ± 0.03	2.40 ± 0.06	6.81 ± 0.16	4.83 ± 0.15
CB-HAP1	4.93 ± 0.05	3.63 ± 0.11	10.30 ± 0.32	7.31 ± 0.31

Tabela 6.2 – Valores do raio efetivo rotacional (r_e ; eq. 6.50) e do tempo de correlação rotacional (τ_R ; eq. 6.51) do radical CO_2^- nas amostras RS1, SB e CB-HAP1. Os números indicados após os sinais \pm são as incertezas associadas aos parâmetros correspondentes.

Na tabela 6.2, pode-se observar que os parâmetros r_e e τ_R aumentam de valor conforme o radical CO_2^- gire em diferentes redes cristalinas ($\tau_{R,CB} > \tau_{R,SB} > \tau_{R,RS1}$). Este resultado pode ser consequência do fato de que o radical paramagnético dispõe de maior espaço para girar mais rapidamente, dentro da estrutura cristalina da amostra CB-HAP1, do que dentro da rede das amostras SB e RS1.

Os estudos da variação de largura de linha de RPE com a temperatura indicam que o

movimento de rotação dos radicais CO_2^- em carbo-apatitas do tipo B e em carbonatos é melhor descrito por um modelo de um radical girando desordenadamente em um meio viscoso (modelo de Ayant et al. 1975) [94].

A influência das interações P3 (modulação do tensor-g; parâmetro c_1) e P4 (interação spin-rotação; parâmetro c_2) e da viscosidade (parâmetro C_1 na eq. 6.38), sobre a curva representada pela eq. (6.37), é mostrada na Fig. 6.6. Pode-se observar por esta figura, que o processo P3 do modelo de Ayant predomina a baixas temperaturas (190 - 240 K), enquanto que o processo P4 predomina a altas temperaturas (240 - 300 K). A viscosidade, por sua vez, possui uma forte influência sobre a curva simulada ao longo de todo o intervalo de temperatura da medida (190 - 300 K).

É importante ressaltar que o modelo de Ayant et al. se aplica à descrição da rotação de radicais livres em meios líquidos (solventes). No caso estudado, verificou-se, porém, que o radical CO_2^- gira livremente, mesmo a temperaturas abaixo do ponto de solidificação da água (273 K), pois os valores de τ_R variam de $\sim 10^{-11}$ s em $T = 300$ K a $\sim 10^{-9}$ s em $T = 200$ K, para todas as amostras estudadas (Tabela 6.2). Estes valores de τ_R são muito menores que o valor do chamado limite rígido ($\tau_R \sim 10^{-6}$ s), ou seja, um limite correspondendo a um regime quase estático de rotação [105, 106]. Goldman et al. (1972) [105] verificaram que o radical $\text{ON}(\text{SO}_3)_2^{2-}$, estudado por eles, também gira livremente em água congelada ($\sim 10^{-11} < \tau_R < \sim 10^{-7}$ s) e propuseram a existência de “clathrate cages” na solução aquosa, dentro das quais estariam localizados os radicais. Estes resultados sugerem, portanto, que a rotação dos íons CO_2^- é somente afetada por uma viscosidade local (“clathrate cage”), insensível a mudanças no estado de agregação do meio viscoso que envolve o radical. Esta hipótese reforça a idéia de que os radicais CO_2^- estão simplesmente envolvidos por moléculas de água presas à rede cristalina, ao contrário do que foi proposto por Callens et al. (1994) [45]. Estes autores sugerem a localização destes radicais nas chamadas águas ocluídas presentes entre os monocristais de calcita. O espectro de RPE da amostra de carbo-apatita do tipo B aquecida a 400°C por 3 h (ver Fig. 5.19b; ítem 5.4.1) é outro resultado que reforça a hipótese acima. Neste espectro, pode-se observar a presença da espécie CO_2^- isotrópica ($g = 2.0007$), mesmo aquecendo-se a amostra a altas temperaturas, ou seja, esta espécie está associada a moléculas de água fortemente ligadas à estrutura cristalina.

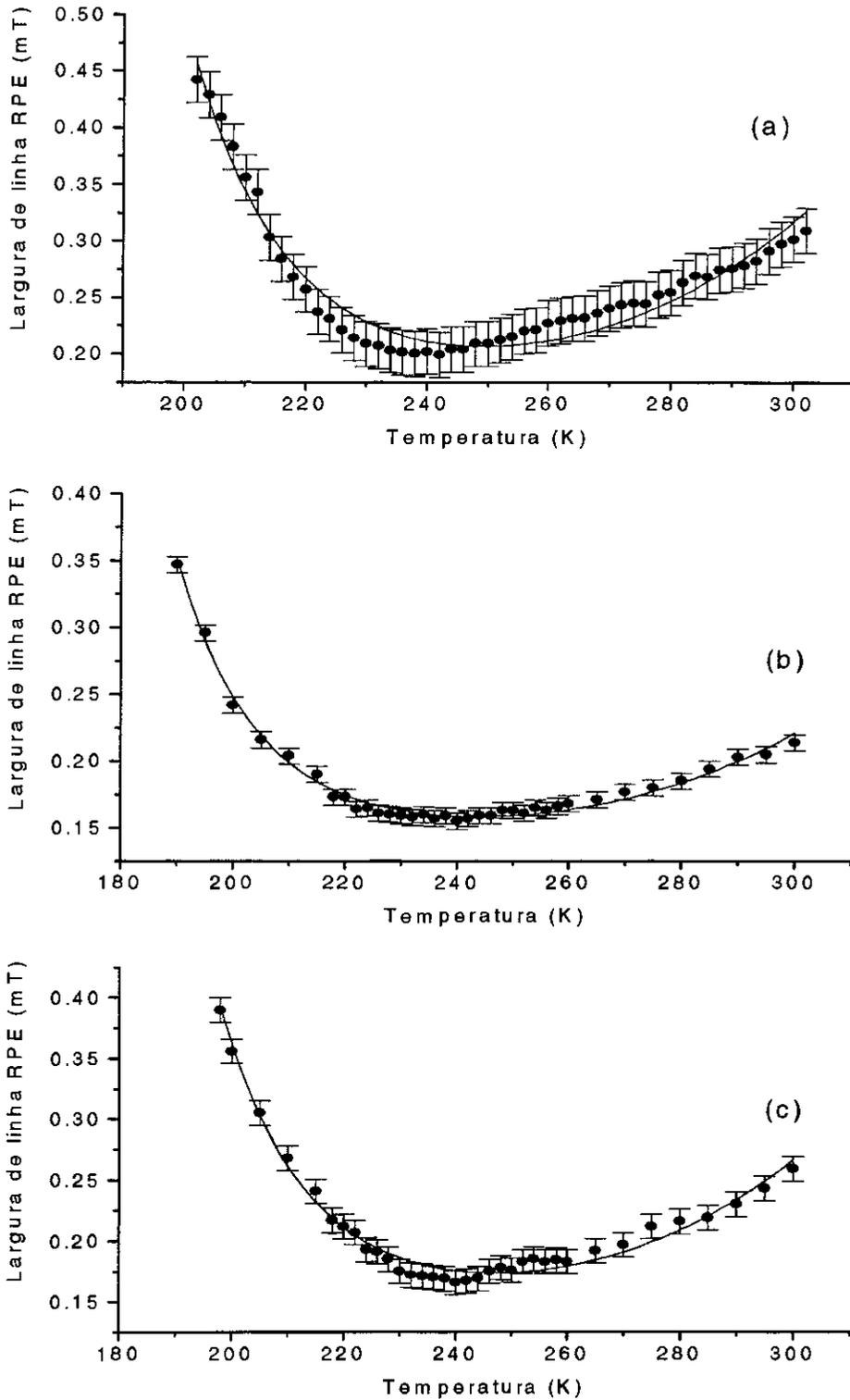


Fig. 6.5 - Variação da largura de linha de RPE com a temperatura do sinal em $g = 2,0007$ ajustada com o modelo de Ayant et al. (eq. 6.37). (a) Amostra CB-HAP1, (b) amostra RS1 e (c) amostra SB. Os parâmetros do ajuste são listados na **Tabela 6.1**.

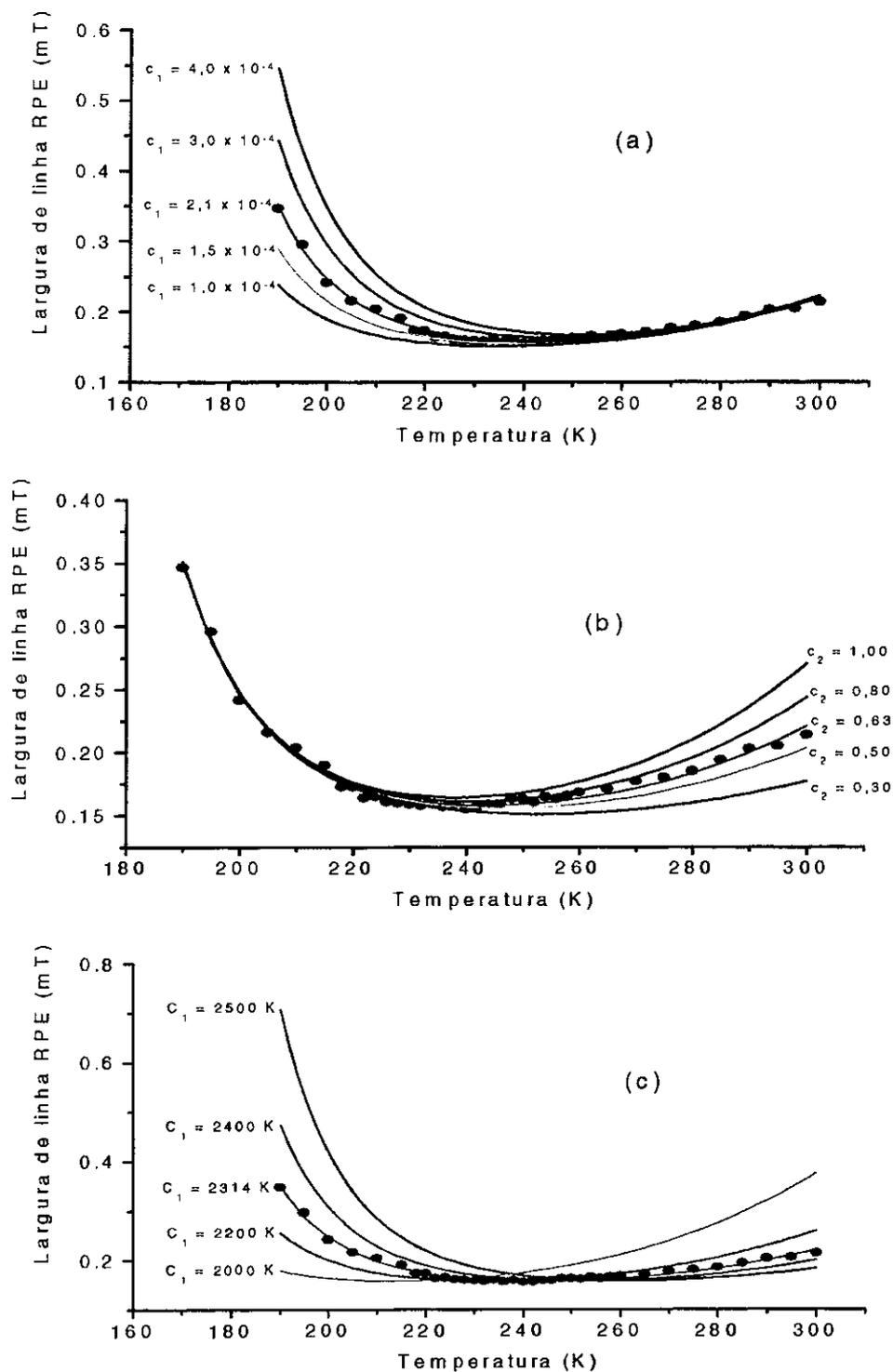


Fig. 6.6 - Influência dos parâmetros c_1 (modulação do tensor-g), c_2 (interação spin-rotação) e C_1 (viscosidade; eq. 6.38) sobre a curva da largura de linha da espécie A vs. temperatura, representada pela eq. (6.37). Amostra RS1.

6.3.4 - Rotação do radical CO_2^- na carbo-apatita do tipo A: espécie CO_2^- com simetria axial.

A espécie CO_2^- com simetria axial que compõe o espectro de RPE da carbo-apatita do tipo A (amostra CA-HAP) foi identificada no capítulo 5. Medidas de variação da temperatura no intervalo de 50 - 300 K revelaram que o espectro de RPE do radical CO_2^- , inicialmente com simetria axial, se torna ortorrômbico com o abaixamento da temperatura, como mostra a **Fig. 6.7**. Este experimento foi realizado em banda Q (34 GHz) porque é nesta frequência de microondas que as linhas componentes em g_{xx} e g_{zz} podem ser separadas. A **Fig. 6.8** mostra que, a medida que a temperatura diminui até 50 K, o fator $g = g_{\perp}$ se desdobra em g_{xx} e g_{zz} , indicando que os radicais CO_2^- giram em torno do eixo paralelo à direção g_{yy} (direção O - O) [40, 42]. Não foi detectada nenhuma variação do fator $g_{yy} = g_{\parallel}$ no intervalo de temperatura da medida. Evidências da rotação do radical CO_2^- já foram dadas por Rossi et al. (1993) [51] em bioapatitas de tecidos calcificados.

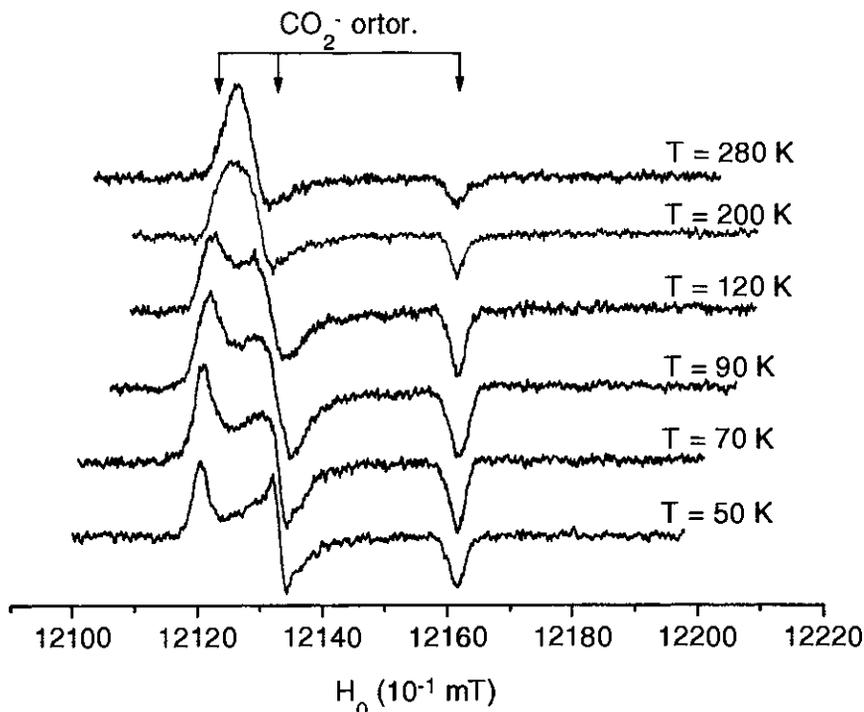


Fig. 6.7 - Variação do espectro de RPE do radical CO_2^- na carbo-apatita do tipo A (amostra CA-HAP) com a temperatura.

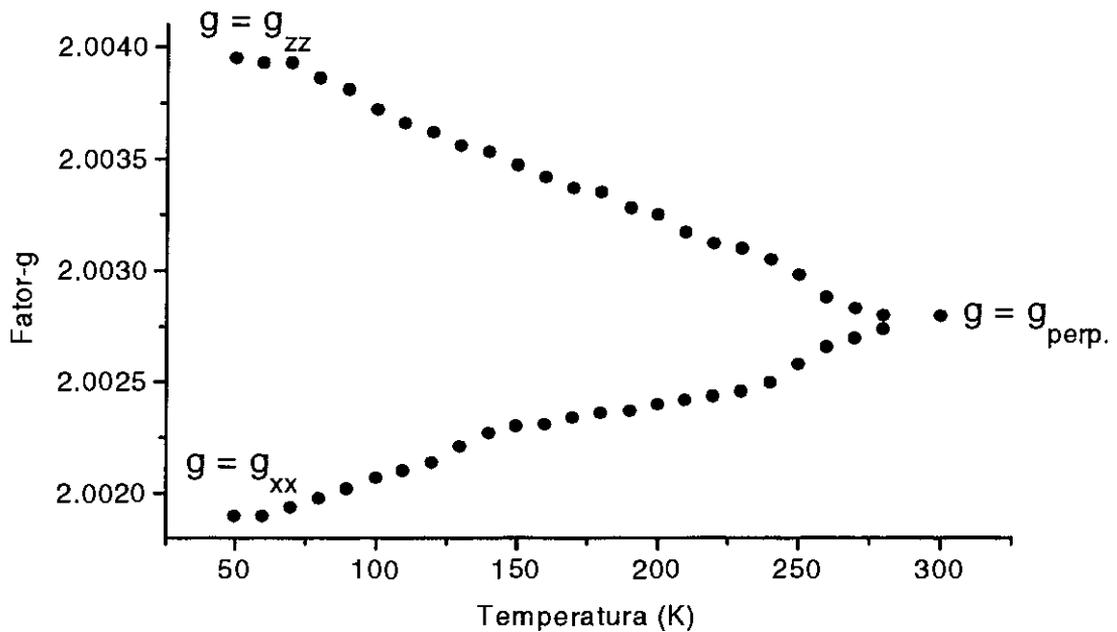


Fig. 6.8 - Variação dos fatores g_{xx} e g_{zz} com a temperatura (amostra CA-HAP).

Os espectros experimentais desta espécie foram simulados pelo program QPOW a partir do Hamiltoniano de spin:

$$\mathfrak{K} = \beta_c \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{H}.$$

Verificou-se variações de largura de linha de g_{xx} , g_{zz} and g_{yy} com a temperatura além daquelas dos fatores g . As linhas em g_{xx} e g_{zz} alargam-se de 70 K a 260 K e depois estreitam-se em temperaturas acima de 260 K (**Fig. 6.9a**). A linha g_{yy} mostra um alargamento com o aumento de temperatura (**Fig. 6.9b**).

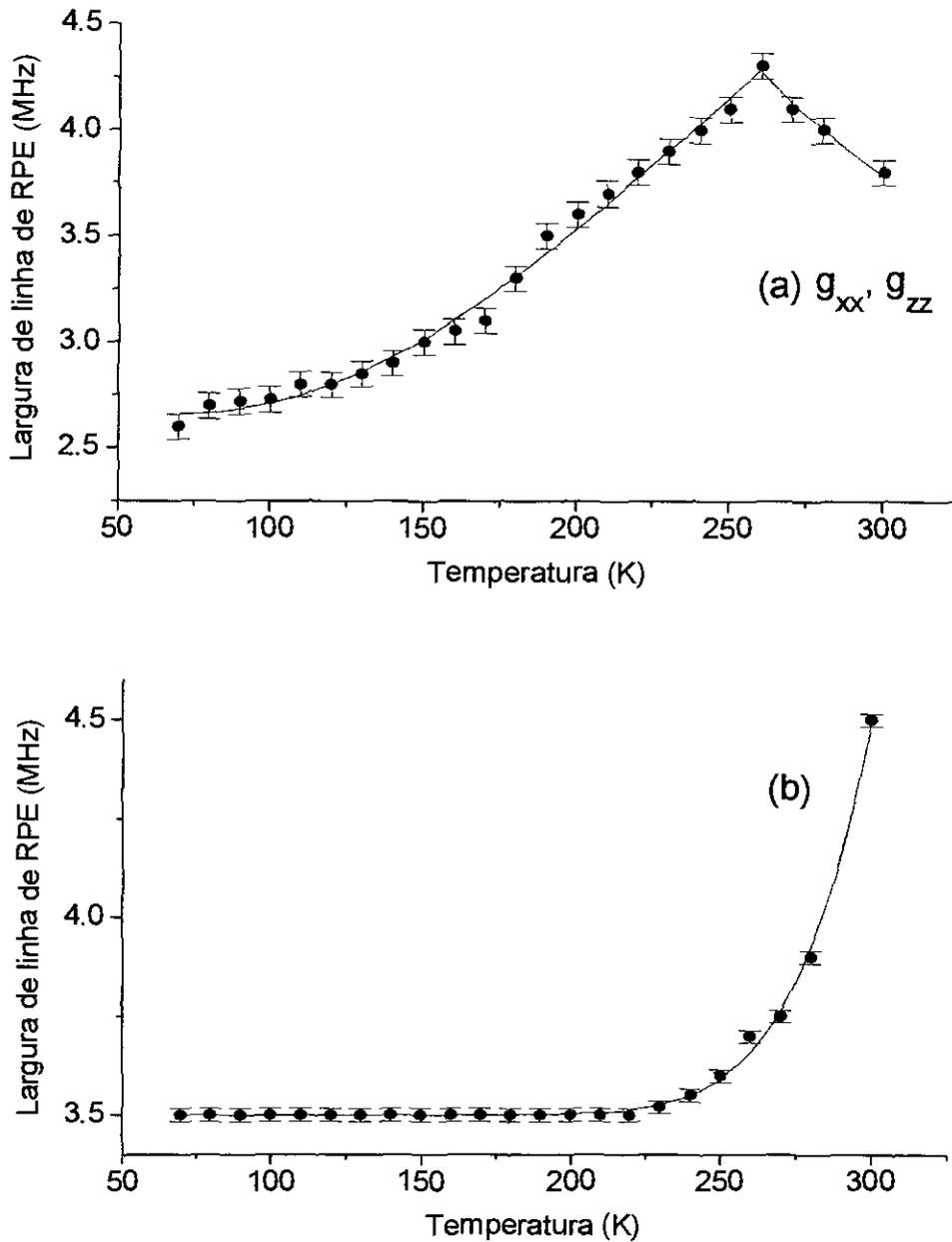


Fig. 6.9 - (a) Variação das larguras de linha de RPE em g_{xx} e g_{zz} com a temperatura e (b) variação da largura de linha em g_{yy} com a temperatura na carbo-apatita do tipo A.

O comportamento das linhas em g_{xx} e g_{zz} com a temperatura correspondem aos regimes de baixa e alta rotação do modelo de Hughes e Soos [48] nos intervalos 70 - 260 K e 260 - 300 K, respectivamente. Portanto, com previsto por este formalismo, os dados de

largura de linha foram ajustados pelas eqs. (6.21) e (6.22) para o primeiro e o segundo intervalos de temperatura, respectivamente. O melhor ajuste dos dados experimentais (Fig. 6.9a) com estas eqs. fornece:

$$\Delta E = 0,046 \pm 0,003 \text{ eV} \quad (70 - 260 \text{ K; rotação em torno de } g_{yy});$$

$$\Delta E = 0,020 \pm 0,004 \text{ eV} \quad (260 - 300 \text{ K; rotação em torno de } g_{yy}).$$

Pode-se verificar que estes valores de ΔE são muito menores que aqueles obtidos por McMillan e Marshall (1968; $\sim 0,2$ eV) [47], Callens et al. (1994; 0,25 eV) [45], Edlund et al. (1974; 0,18 eV) [107] e Barabas (1992; 0,12 eV) [78], indicando que os radicais CO_2^- na carbo-apatita do tipo A giram mais livremente que no caso das calcitas naturais, calcitas sintéticas monohidratadas, zeólitas e calcitas magnesianas, respectivamente, estudado por estes autores. Esta variabilidade dos valores de energia de ativação ΔE da rotação dos radicais CO_2^- , conforme a rede cristalina do material onde estes radicais ocorrem, sugere que ΔE é sensível a mudanças de estrutura e sítio onde a espécie paramagnética esteja localizada.

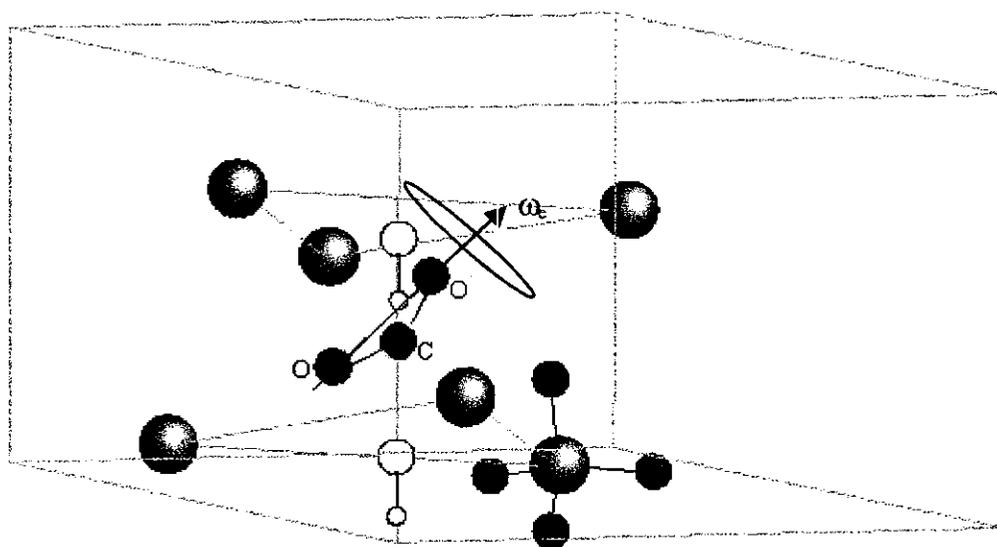
Além da variação da largura de linha na região em g_{\perp} , um alargamento de linha na posição em g_{\parallel} acima de 230 K (Fig. 6.9b) foi também observado. Este alargamento em g_{\parallel} com o aumento de temperatura pode ser atribuído a algum tipo de movimento (libração) da direção O - O do íon CO_2^- em torno do eixo de rotação. Assumindo-se um comportamento exponencial da largura de linha em g_{\parallel} com a temperatura (eq. 6.21), determinou-se o valor de ΔE para este movimento na direção g_{yy} :

$$\Delta E = 0,31 \pm 0,01 \text{ eV} \quad (\text{movimento de } g_{yy}).$$

Este valor é pelo menos uma ordem de grandeza maior que os obtidos para a rotação no plano $g_{xx} - g_{zz}$ sugerindo que o movimento do radical CO_2^- no plano paralelo a direção g_{\parallel} é muito menos intenso que no plano $g_{xx} - g_{zz}$ ou seja, ele exige uma maior energia de ativação. Não foi detectado um estreitamento de linha com a temperatura no intervalo estudado.

Considerando-se estes resultados e os obtidos por ENDOR no ítem 5.3.3, pode-se concluir que:

- 1) A rotação do radical CO_2^- ocorre em torno da direção g_{yy} . Esta direção faz um ângulo de 26° com o eixo hexagonal c da carbo-apatita.
- 2) O valor de ΔE , menor que aqueles obtidos para o movimento do radical em outras redes, reforça o resultado obtido por ENDOR, de que o CO_2^- se situa ao longo do eixo c e entre dois sítios de hidroxilas. Esta localização corresponderia à situação mais favorável para a rotação do radical.
- 3) A inclinação da direção O - O em relação a c é provavelmente a responsável pelo movimento do radical no plano que contém o eixo g_{yy} , que por sua vez, produz a variação da largura de linha de RPE com a temperatura em $g = g_{//} = g_{yy}$. O movimento de rotação dos íons CO_2^- é ilustrado na **Fig. 6.10**.



Ângulo entre g_{yy} e $c = 26$ graus

Fig. 6.10 - Localização e rotação do radical CO_2^- na estrutura da carbo-apatita do tipo A.

Capítulo 7

Conclusões Gerais

Neste trabalho de tese estudou-se os radicais paramagnéticos CO^\cdot e CO_2^\cdot produzidos pela radiação γ em carbonatos de cálcio de origem biológica (conchas de moluscos, corais e algas calcificadas), hidroxiapatitas e carbo-apatitas sintetizadas em laboratório. Através deste estudo pôde-se concluir que:

1) O espectro de pó de RPE de biocarbonatos irradiados é constituído por pelo menos 8 espécies paramagnéticas A, B, C, D, E, F, G e H, atribuídas a radicais CO_2^\cdot , CO_3^{3-} , SO_2^\cdot e SO_3^\cdot com simetrias isotrópica, axial e ortorrômbica. Este espectro, assim como os espectros das apatitas sintéticas irradiadas, foi interpretado a partir de: i) experiências de variação da potência de microondas, ii) abaixamento da temperatura da amostra, iii) medidas de RPE em banda Q (34,0 GHz) e iv) simulações dos espectros experimentais.

2) Medidas de ENDOR foram realizadas sobre as espécies B e D, ambas atribuídas a CO_2^\cdot . Os espectros de ENDOR de ambas as espécies apresentam somente linhas localizadas em torno da frequência de Larmor do próton livre (14,4 MHz). Estas linhas são atribuídas às interações superhiperfinas (essencialmente dipolares) do spin do elétron desemparelhado com os spins dos prótons de moléculas de água.

3) O espectro de ENDOR da espécie D é composto somente por uma linha estreita em torno da frequência do próton livre (sinal da matriz). Este sinal é associado a prótons muito distantes do centro paramagnético ($d > 9 \text{ \AA}$). O espectro de ENDOR da espécie B é mais complexo e é atribuído a grupos de prótons mais próximos do radical. Ambos os espectros de ENDOR não apresentam variação com o campo magnético aplicado, sugerindo a existência de uma distribuição quase esférica de prótons provenientes de moléculas de água em torno do radical.

4) Com o auxílio da técnica de General Triple, o espectro de ENDOR da espécie B foi interpretado como sendo constituído por pelo menos 3 dubletes superhiperfinos de 1,83 MHz, 1,55 MHz e 1,15 MHz. Estes dubletes são atribuídos a prótons localizados a distâncias de 4,4 Å, 4,7 Å e 5,2 Å do radical paramagnético, respectivamente. A simulação deste espectro de ENDOR reforça esta interpretação.

5) A interação superhiperfina da espécie D com prótons é muito pequena em comparação com a largura de linha de RPE observada. Por este motivo, a simulação do espectro de pó de RPE da espécie D foi feita através da diagonalização do Hamiltoniano de spin composto somente pela interação Zeeman eletrônica. O alargamento da espécie D é devido principalmente à convolução do espectro de pó e a um pequeno efeito g-strain.

6) A simulação do espectro de RPE da espécie B foi realizada com base na interpretação do seu espectro de ENDOR, ou seja, foi feita através da diagonalização do Hamiltoniano de spin composto pela interação Zeeman eletrônica mais as interações superhiperfinas com os spins dos prótons mais próximos. Com esta simulação, demonstrou-se que existe uma pequena influência destas interações superhiperfinas sobre a largura de linha de RPE da espécie B. Além disto, demonstrou-se, também com estas simulações, que o espectro da espécie B é na verdade o resultado de uma superposição de duas espécies, B1 e B2. Estas espécies estão na proporção de 57% (B1) e 43% (B2). Portanto, o alargamento de linha da espécie B é devido essencialmente à superposição de espécies com fatores-g e larguras de linha ligeiramente diferentes e às larguras de linha fundamentais destas espécies. As interações superhiperfinas com prótons possuem uma pequena influência neste alargamento.

7) O estudo de amostras aquecidas de coral aragonítico mostra que o espectro de RPE de biocarbonatos é constituído por linhas correspondentes a espécies CO_2^- em diferentes ambientes da rede cristalina.

8) O espectro de RPE da hidroxiapatita não carbonatada e irradiada é formado por linhas pertencentes a duas espécies com simetria axial ($g_{\perp} = 2,00610$; $g_{\parallel} = 2,00185$), uma sem e outra com estrutura hiperfina ($a_{\perp} = 189$ MHz; $a_{\parallel} = 373$ MHz). As larguras de linha são 2,3 MHz em $g = g_{\perp}$ e 4,0 MHz em $g = g_{\parallel}$. Os valores de g-strain são 0,12 em $g = g_{\perp}$ e 0,10 em $g = g_{\parallel}$. As formas de linha são Gaussianas. Todos estes dados foram obtidos através da simulação deste espectro de RPE. O centro paramagnético responsável pelo sinal axial na região de $g =$

2,00 é o radical CO^\cdot (espécie ^{12}CO) adsorvidos na superfície dos microcristais. As linhas hiperfinas podem ser atribuídas a um próton ligado ao radical CO^\cdot (espécie $^1\text{H}-^{12}\text{CO}$).

9) Os espectros de ENDOR da espécie $^{12}\text{CO}^\cdot$, na região dos prótons e núcleos de fósforo, são formados por dubletes devidos a interações superhiperfinas com pelo menos 2 grupos de prótons (H1 e H2) e 3 grupos de núcleos de fósforo (P1, P2 e P3). Estas interações superhiperfinas, com prótons e fósforos, exibem variação angular com o campo aplicado H_0 . Os grupos H1 e H2 são atribuídos a prótons, provenientes de íons hidroxilas, distantes de 4,2 Å e 7,6 Å do radical e com uma inclinação (ângulo θ_N) de 76° e 8° em relação à direção $g_{//}$, respectivamente. De acordo com o valor da distância dos prótons H1, conclue-se que o sítio da hidroxila mais próxima ao radical ($d = 3,6$ Å) é ocupada por uma vacância. Os grupos P1 e P2 são atribuídos a núcleos de fósforo situados, respectivamente, a 3,8 Å e 4,4 Å do radical e inclinados de 90° em relação a $g_{//}$. Estes núcleos de fósforo são os mais próximos da espécie CO^\cdot . O grupo P3 é atribuído a núcleos de fósforo localizados a 5,1 Å do radical e com uma inclinação de aproximadamente 27° em relação ao eixo $g_{//}$.

10) Os dados fornecidos por estas variações angulares dos espectros de ENDOR, observadas com base no princípio da seleção de orientações moleculares, indicam que a provável localização do radical CO^\cdot na rede da hidroxiapatita é o sítio do grupo fosfato (sítio **B**), próximo a superfície dos microcristais. Um ligeiro deslocamento do radical (0,36 Å) da posição do núcleo de fósforo foi admitida, do contrário os grupos de fósforos P1 e P2 seriam equivalentes e distantes de 4,1 Å do centro paramagnético. Uma hipótese de localização deste radical no sítio A pode ser descartada, pois a menor distância do centro ao próton mais próximo seria de 3,44 Å, em contradição com os resultados de ENDOR obtidos. Além disto, as orientações possíveis do radical neste sítio, em relação aos prótons e núcleos de fósforo mais próximos, são incompatíveis com os resultados de ENDOR.

11) As contribuições predominantes para o alargamento de linha do espectro de RPE da espécie $^{12}\text{CO}^\cdot$ são as larguras de linha fundamentais e o efeito g-strain. As interações superhiperfinas com os grupos de núcleos de ^1H e de ^{31}P , segundo simulações, não produzem mudanças observáveis no espectro de RPE desta espécie.

12) O espectro de RPE da carbo-apatita do tipo A irradiada foi interpretado como sendo composto por somente uma espécie com simetria axial ($g_{\perp} = 2,0028$; $g_{//} = 1,9972$) e larguras de linha iguais a 0,25 mT, em g_{\perp} , e a 0,30 mT, em $g_{//}$. Esta espécie é atribuída a

radicais CO_2^- localizados nos sítios das hidroxilas (sítio A). As simulações do espectro de RPE desta espécie foram feitas diagonalizando-se um Hamiltoniano de spin constituído somente pela interação Zeeman eletrônica. Os parâmetros deste Hamiltoniano de spin são: $g_{\perp} = 2,00279$; $g_{\parallel} = 1,99720$, larguras de linha iguais a 3,8 MHz (g_{xx} , g_{zz}) e 4,5 MHz (g_{yy} // g_{\parallel}), g -strains iguais a 0,18 (g_{xx} , g_{zz}) e 0,08 (g_{yy} // g_{\parallel}) e forma de linha Gaussiana.

13) Na carbo-apatita do tipo A, o espectro de ENDOR da espécie CO_2^- na região dos prótons é composto por somente uma linha da matriz centrada na frequências de Larmor dos prótons livres (~14,4 MHz). Esta linha possui largura igual a 0,19 MHz, indicando que o spin do elétron desemparelhado do radical paramagnético interage com prótons localizados a mais de 8 Å de distância. Este resultado é consequência do alto teor de carbonato substituindo os íons hidroxilas ($\text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$) na estrutura da amostra. Este processo de substituição também cria vacâncias de hidroxilas adjacentes ao sítio do carbonato.

14) As interações superhiperfinas da espécie CO_2^- , na carbo-apatita do tipo A, com núcleos de fósforo indicaram a existência de um grupo de fósforos distantes de 4.1 Å do radical e situados ao longo da direção g_{zz} do radical. As variações dos espectro de ENDOR na região dos fósforos, com o campo magnético aplicado, revelaram que os radicais CO_2^- estão orientados com o eixo g_{yy} (direção O – O) fazendo um ângulo de 26° em relação ao eixo hexagonal c da carbo-apatita. Estes dados de ENDOR, juntamente com os resultados de medidas de espectroscopia do infravermelho (bandas de absorção em 1534 e 1465 cm^{-1}), confirmam a localização do radical CO_2^- no sítio da hidroxila (sítio A). Estas bandas de infravermelho também indicam que o íon CO_2^- é formado pela radiação a partir de grupos carbonatos ocupando sítios de hidroxilas.

15) O espectro de RPE da carbo-apatita do tipo B irradiada e não aquecida, estudada neste trabalho, é constituído, na região de $g = 2,00$, por dois sinais: um anisotrópico com $g_{xx} = 2,0018$, $g_{yy} = 1,9973$ e $g_{zz} = 2,0030$ (espécie A3) e outro isotrópico com $g = 2,0007$ (espécie I3). Ambos os sinais são atribuídos a radicais CO_2^- . Da mesma forma que nos carbonatos de cálcio, os radicais CO_2^- executam rotações desordenadas e estão associados a moléculas de água.

16) Aquecimentos a 200°C, 400°C e 600°C por 3 h, e a posterior reirradiação, revelaram mudanças bem pronunciadas do espectro de RPE do radical CO_2^- . Estas mudanças podem ser atribuídas à variação das intensidades relativas de pelo menos 4 espécies com

fatores-g e larguras de linha diferentes (R1, R2, R3 e R4), que compõem o espectro da espécie CO_2^- com simetria ortorrômbica. Todas estas espécies são atribuídas a radicais CO_2^- .

17) Os espectros de ENDOR da espécie CO_2^- , na região dos núcleos de fósforo, para as amostras não aquecidas e aquecidas a 200°C por 3 h, apresentam basicamente uma linha da matriz em torno da frequência de Larmor e com aproximadamente 0,1 MHz de largura. Não foi detectado nenhuma variação angular do espectro de ENDOR com o campo aplicado H_0 . Estes núcleos de fósforo estão localizados a mais de 6 Å do radical CO_2^- .

18) Em contrapartida, o espectro de ENDOR do radical CO_2^- , também na região dos núcleos de fósforo, para a amostra CB-HAP calcinada a 400°C por 3 h, apresentou, além do sinal da matriz, um dublete superhiperfino de 0,42 MHz de separação, este exibindo uma pequena variação angular com o valor do campo aplicado H_0 . Esta interação superhiperfina, juntamente com a sua variação angular, mostram que os radicais CO_2^- , estão, provavelmente, localizados no sítio B da rede da apatita. Estes centros são, provavelmente, formados a partir de grupos CO_3^{2-} substituindo íons fosfatos na estrutura. Estes núcleos de fósforo estão situados a uma distância de 5,3 Å do radical paramagnético, e orientados quase paralelamente ao eixo g_{yy} do radical.

19) Medidas de variação da interação hiperfina com ^{13}C , com a temperatura da espécie A ($^{13}\text{CO}_2^-$), observada no espectro de RPE de uma amostra de coral aragonítico (amostra RS1), demonstra que a frequência de vibração dos seus átomos é de $1,7 \times 10^{13}$ Hz. Este valor não sofre influência da vibração dos íons mais próximos (ligantes) da rede.

20) O comportamento da largura de linha da espécie A, em biocarbonatos, calcitas de espeleotemas e carbo-apatitas do tipo B, frente ao abaixamento da temperatura da amostra (200 - 300 K), revela que a rotação desordenada do radical CO_2^- é melhor descrita pelo modelo analítico de Ayant et al. (1975) [94]. Este modelo foi desenvolvido para descrever o movimento de rotação de radicais livres em soluções líquidas, ou seja, em meios viscosos. A viscosidade, do meio que envolve o radical, mais adequada ao ajuste da curva experimental de largura de linha vs. temperatura é a viscosidade da água. Este resultado reforça a hipótese de que o radical CO_2^- é envolvido por moléculas de água. O modelo de Hughes e Soos (1970), aplicado ao radical CO_2^- girando num meio cristalino, em uma posição fixa e em torno de uma direção também fixa, não se aplica de modo algum à descrição da rotação da espécie A. Os valores dos tempos de correlação rotacionais, obtidos através do modelo de

Ayant et al., são $\tau_R = 3,33 \times 10^{-11}$ s (amostra RS1), $\tau_R = 6,81 \times 10^{-11}$ s (amostra SB) e $\tau_R = 1,03 \times 10^{-10}$ s (amostra B01), todos a temperatura de 300 K.

21) A rotação desordenada do radical CO_2^- (espécie A) nas amostras de carbonatos de cálcio e carbo-apatitas do tipo B não sofre influência do estado de agregação desta suposta “fase aquosa” que envolve o centro paramagnético, ou seja, o movimento destes radicais só é sensível a uma viscosidade local.

22) Experiências de abaixamento da temperatura da amostra de carbo-apatita do tipo A revelaram que o radical CO_2^- gira em torno da sua direção O - O, paralela à direção g_{yy} . O movimento de rotação destes radicais é descrito pelo modelo analítico de Hughes e Soos (1970). Este radical executa também, a temperaturas altas ($T > 230$ K), pequenas librações do eixo O - O em torno da direção c da carbo-apatita. Este movimento de libração pode ser consequência da inclinação de 26° , determinada por ENDOR, da direção g_{yy} em relação ao eixo c da apatita. As energias de ativação para a rotação do radical no plano $g_{xx} - g_{zz}$ são 0,046 eV, para o intervalo 70 - 260 K, e 0,020 eV, para o intervalo 260 - 300 K. A libração em torno do eixo c possui energia de ativação igual a 0,31 eV.

Bibliografia

- [1] J. C. Labarthe, M. Therasse, G. Bonel e G. Montel, *hebd. Séanc. Acad. Sci. Paris, C*, **276** (1973) 1175.
- [2] F. C. M. Driessens, R. M. H. Verbeeck e J. H. M. Heijligers. *Inorg. Chim. Acta* **504** (1983) 195.
- [3] F. J. Callens, R. M. H. Verbeeck, P. F. A. Matthys, L. C. Martens e E. R. Boesman. *Calcif. Tissue Int.* **41** (1987) 124.
- [4] F. J. Callens, R. M. H. Verbeeck, D. E. Naessens, P. F. A. Matthys e E. R. Boesman. *Calcif. Tissue Int.* **44** (1989) 114.
- [5] F. J. Callens, R. M. H. Verbeeck, D. E. Naessens, P. F. A. Matthys e E. R. Boesman. *Calcif. Tissue Int.* **48** (1991) 249.
- [6] H. Ishii e M. Ikeya. *Appl. Radiat. Isot.* **44** (1993), Nos. 1 - 2, 95.
- [7] G. Bonel e G. Montel. *Compt. Rend. Acad. Sci., Paris Ser. C*, **258** (1964) 923.
- [8] R. Z. Legeros. *Nature* **206** (1965) 403.
- [9] J. C. Elliot. *Calcif. Tissue. Res.* **3** (1969) 293.
- [10] L. J. Walter Jr. e W. C. Luth. *Am. Mineral.* **54** (1969) 156.
- [11] D. M. Roy, W. Eysel e D. Digner. *Mater. Res. Bull.* **9** (1974) 35.
- [12] A. A. Campbell, M. LoRe e G. H. Nancollas. *Colloids Surf.* **54** (1991) 25.

- [13] T. Ishikawa, H. Saito e K. Kandori. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88** (1992), No. 19, 2937.
- [14] T. Ishikawa, H. Saito, A. Yasukawa e K. Kandori. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89** (1993), No. 20, 3821.
- [15] S. Sugiyama, T. Moriga, M. Goda, H. Hayashi e J. B. Moffat. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92** (1996), No. 21, 4305.
- [16] G. E. Parris e J. N. Armor. *Appl. Catal.* **78** (1991) 45.
- [17] H. Nishikawa. *Shigen Kankyo Taisaku.* **28** (1992) 435.
- [18] Y. Matsumara e J. B. Moffat. *Journal of Catalysis* **148** (1994) 323.
- [19] Y. Matsumara e J. B. Moffat. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92** (1996), No. 11, 1981.
- [20] P. Cevc, M. Schara e C. Ravnik. *Radiat. Res.* **51** (1972) 581.
- [21] R. A. Peckauskas e I. Pullman. *Calcif. Tissue Res.* **25** (1973) 37.
- [22] Y. Doi, T. Aoba, M. Okazaki, J. Takahashi e Y. Moriwaki. *Calcif. Tissue Int.* **33** (1981) 81.
- [23] G. Bacquet, V. Quang Truong, M. Vignoles, J. C. Trombe e G. Bonel. *Calcif. Tissue Int.* **33** (1981) 105.
- [24] R. Debuyst, M. Bidiambambu e F. Dejehet. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **99** (1990) No. 8, 535.
- [25] R. Debuyst, M. Bidiambambu e F. Dejehet. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* **18** (1991) Nos. 1 -

2, 193.

- [26] A. M. Rossi e G. Poupeau. *Appl. Radiat. Isot.* **40** (1989), Nos. 11 - 12, 1133.
- [27] D. U. Schramm. Defeitos paramagnéticos produzidos pela radiação γ e elétrons em aragonitas naturais: Contribuição à dosimetria e à datação por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). Tese de Mestrado (1994). CBPF/CNPq - RJ. Caps. 2, 3, 5, 6 e 7.
- [28] R. Grün, H. P. Schwarcz e S. Zymela. *Can. J. Earth Sci.* **24** (1991) 1022.
- [29] P. Huang, S. Jin, Z. Peng, R. Liang, Z. Lu, Z. Wan, J. Chen e Z. Yuan. *Appl. Radiat. Isot.* **44** (1993), Nos. 1 - 2, 239.
- [30] S. Egersdörfer, A. Wieser e A. Müller. *Appl. Radiat. Isot.* **47** (1996), No. 11 - 12, 1299.
- [31] R. Sato. *Calcif. Tissue Int.* **29** (1979) 95.
- [32] M. Geoffroy e H. J. Tochon-Danguy. *Int. J. Radiat. Biol.* **48** (1985), No. 4, 621.
- [33] F. J. Callens, R. M. H. Verbeeck, P. F. A. Matthys, L. C. Martens, E. R. Boesman e F. C. M. Driessens. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **95** (1986) 589.
- [34] P. Moens, F. Callens, P. Matthys, F. Maes, R. Verbeeck e D. Naessens. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87** (1991), No. 19, 3137.
- [35] P. Moens, F. Callens, R. Verbeeck e D. Naessens. *Appl. Radiat. Isot.* **44** (1993) No. 1 - 2, 279.
- [36] P. D. Moens, F. J. Callens, P. F. Matthys e R. M. Verbeeck. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90** (1994) No. 18, 2653.

- [37] P. Moens, F. Callens, S. Van Doorslaer e P. Matthys. *Phys. Rev. B* **53** (1996), No. 9, 5190.
- [38] S. Van Doorslaer, P. Moens, F. Callens, P. Matthys e R. Verbeeck. *Appl. Magn. Reson.* **10** (1996) 87.
- [39] T. Murata, K. Shiraishi, Y. Ebina e T. Miki. *Appl. Radiat. Isot.* **47** (1996), No. 11 - 12, 1527.
- [40] D. W. Ovenall e D. H. Whiffen. *Mol. Phys.* **4** (1961) 135.
- [41] S. A. Marshall, A. R. Reinberg, R. A. Serway e J. A. Hodges. *Mol. Phys.* **8** (1964) 225.
- [42] P. Meriadeau, J. C. Verrine, Y. Ben Taarit e C. J. Naccache. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* (1975) 736.
- [43] M. Ikeya. "New Applications of Electron Spin Resonance: Dating, Dosimetry and Microscopy" (World Scientific, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong, 1993). Caps. 3 e 6.
- [44] T. Murata, A. Kai e T. Miki. *Appl. Radiat. Isot.* **44** (1993) Nos. 1 - 2, 305.
- [45] F. J. Callens, R. Debuyst, F. Dejehet, S. Idrissi e P. Moens. *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) Pt. 1, No. 7A, 4044.
- [46] D. U. Schramm e A. M. Rossi. *Appl. Radiat. Isot.* **47** (1996) Nos. 11 - 12, 1443.
- [47] J. A. McMillan e S. A. Marshall. *J. Chem. Phys.* **48** (1968) 467.
- [48] R. C. Hughes e Z. G. Soos. *J. Chem. Phys.* **52** (1970) No. 12, 6302.

- [49] S. Dattagupta e M. Blume. *Phys. Rev. B* **10** (1974) No. 11, 4551.
- [50] T. Miki e A. Kai. *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) No. 10, 2191.
- [51] A. M. Rossi, N. M. Pinhal e N. V. Vugman. *Bull. Magnet. Res.* **15** (1993) 48.
- [52] B. M. Hoffman, J. Martinsen e R. A. Venters. *J. Magn. Reson.* **59** (1984) 110.
- [53] B. M. Hoffman, R. A. Venters e J. Martinsen. *J. Magn. Reson.* **62** (1985) 537.
- [54] G. C. Hurst, T. A. Henderson e R. W. Kreilick. *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 7294.
- [55] A. E. True, M. J. Nelson, R. A. Venters, W. H. Orme-Johnson e B. M. Hoffman. *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1935.
- [56] R. J. Gurbiel, Y. C. Fann, K. K. Surerus, M. M. Werst, S. M. Musser, P. E. Doan, S. I. Chan, J. A. Fee e B. M. Hoffman. *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 10888.
- [57] R. Biehl, M. Plato e K. Möbius. *J. Chem. Phys.* **63** (1975) No. 8, 3515.
- [58] C. P. Slichter. "Principles of Magnetic Resonance". 3rd ed. Springer-Verlag (1990). Cap. 7.
- [59] L. Kevan e L. Kispert. "Electron Spin Double Resonance Spectroscopy". John Wiley and Sons (1976). Caps. 1 e 4.
- [60] G. Feher. *Phys. Rev.* **103** (1956) 834.
- [61] J. A. Weil, J. R. Bolton e J. E. Wertz. "Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications", John Wiley and Sons, Inc. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore (1994). Caps. 1, 2, 4, 5, 10 e 12; Apêndice D.

- [62] G. Feher. *Phys. Rev.* **114** (1959) No. 5, 1219.
- [63] H. Kurreck, B. Kirste e W. Lubitz, "Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy of Radicals in Solution: Application to Organic and Biological Chemistry". VCH Publishers, Inc. (1988). Caps. 2 e 3.
- [64] G. Rist e J. Hyde. *J. Chem. Phys.* **52** (1970) No. 9, 4633.
- [65] D. S. Leniart, J. S. Hyde e J. C. Vadrine. *J. Phys. Chem.* **76** (1972) No. 15, 2079.
- [66] Poole Jr. e P. Charles. "Electron Spin Resonance: A comprehensive treatise on experimental techniques". Interscience Publishers (1967), pág. 430.
- [67] M. I. Kay, R. A. Young e A. S. Posner. *Nature* **204** (1964) 1050.
- [68] J. C. Elliot. "Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates", ed. Elsevier (1994), caps. 3 e 4.
- [69] M. Vignoles, G. Bonel, D. W. Holcomb e R. A. Young. *Calcif. Tissue Int.* **43** (1988) 33.
- [70] E. F. O. de Jesus. Identificação e Dosimetria de Frutos Irradiados. Tese de Doutorado (1997). Programa de Engenharia Nuclear - COPPE/RJ. Pág. 32.
- [71] R. L. Belford and M. J. Nilges. "Computer Simulation of Powder Spectra". EPR Symposium, 21st Rocky Mountain Conference, Denver, Colorado, 1979.
- [72] M. J. Nilges. Tese de Doutorado (1979). University of Illinois, Urbana, Illinois.
- [73] A. Rossi, G. Poupeau and J. Danon. "On Some Paramagnetic Species Induced in Natural Calcite by β - and γ -Ray Irradiation". *ESR Dating and Dosimetry*, eds. M. Ikeya and T.

- Miki (Ionics, Tokyo, 1985), p. 77.
- [74] O. Katzenberger, R. Debuyst, P. DeCanniere, F. Dejehet, D. Apers e M. Barabas. *Appl. Radiat. Isot.* **40** (1989), Nos. 11 - 12, 1113.
- [75] T. Miki e A. Kai. *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991), No. 2, 404.
- [76] S. A. Marshall e J. A. McMillan. *J. Chem. Phys.* **49** (1968), No. 11, 4887.
- [77] S. A. Marshall, J. A. McMillan e R. A. Serway. *J. Chem. Phys.* **48** (1968), No. 11, 5131.
- [78] M. Barabas. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* **20** (1992), No. 3, 453.
- [79] A. M. Rossi. Estudo por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) e Termoluminescência (TL) dos defeitos criados pela radiação ionizante em calcitas naturais: Aplicação à Geocronologia. Tese de Doutorado (1987). CBPF/CNPq - RJ. Caps. 1, 4, 8 e 9.
- [80] M. Barabas, M. Mudelsee, R. Walther e A. Mangini. *Quat. Sci. Rev.* **11** (1992) 165.
- [81] M. Barabas, M. Mudelsee, R. Walther e A. Mangini. *Quat. Sci. Rev.* **11** (1992) 173.
- [82] R. Debuyst, F. Dejehet e S. Idrissi. *Appl. Radiat. Isot.* **44** (1993), Nos. 1 - 2, 293.
- [83] A. Kai e T. Miki. *Radiat. Phys. Chem.* **40** (1992) 469.
- [84] T. Miki, A. Kai e T. Murata. *Appl. Radiat. Isot.* **44** (1993) No. 1 - 2, 315.
- [85] J. S. Hyde, G. H. Rist e L. E. G. Eriksson. *J. Phys. Chem.* **72** (1968) No. 12, 4269.
- [86] S. J. Gaffey. *J. Sedim. Petrol.* **58** (1988) No. 3, 397.

- [87] N. V. Vugman, A. M. Rossi e S. E. J. Rigby. *Appl. Radiat. Isot.* **46** (1995), No. 5, 311.
- [88] W. Froncisz e J. S. Hyde. *J. Chem. Phys.* **73** (1980) No. 7, 3123.
- [89] P. W. D. Moens, F. J. Callens, P. F. Matthys, E. R. Boesman e R. M. H. Verbeeck. *Appl. Magn. Reson.* **6** (1994) 121.
- [90] P. D. Moens, F. J. Callens, E. R. Boesman e R. M. Verbeeck. *Appl. Magn. Reson.* **9** (1995) 103.
- [91] J. H. Lunsford e J. P. Jayne. *J. Chem Phys.* **44** (1966), No. 4, 1492.
- [92] J. Cass, R. S. Kent, S. A. Marshall e S. A. Zager. *J. Magn. Reson.* **14** (1974) 170.
- [93] S. E. P. Dowker e J. C. Elliot. *J. Sol. State Chem.* **47** (1983) 164.
- [94] Y. Ayant, R. Besson e A. Salvi. *J. Phys.* **36** (1975) 571.
- [95] Dreybrodt. *Phys. Stat. Sol.* **21** (1967) 99.
- [96] A. G. Makhanekh. *Soviet Physics - Optics and Spectroscopy*, vol. **11** (1961), p. 6.
- [97] W. James. *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*, London (1962).
- [98] Dreybrodt. *Phys. Lett.* **19** (1965), No. 4, 274.
- [99] S. Gradshteyn e I. M. Ryzhik. "Table of Integrals, Series and Products". Academic Press, Inc., New York, London, Toronto, Sydney, San Francisco, (1980), p. 29.
- [100] R. A. Serway, S. S. L. Chan e S. A. Marshall. *Phys. Stat. Sol. (b)* **57** (1973) 269.

- [101] R. Wilson e D. Kivelson. *J. Chem. Phys.* **44** (1966), No. 1, 154.
- [102] P. W. Atkins e D. Kivelson. *J. Chem. Phys.* **44** (1966), No. 1, 169.
- [103] R. C. Weast. *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 57th ed., (1977), p. D-175, F-49, F-51 and F-124.
- [104] D. Kivelson. *Theory of ESR Linewidths of Free Radicals*. *J. Chem. Phys.* **33** (1960), No. 4, 1094.
- [105] S. A. Goldman, G. V. Bruno, C. F. Polnaszek e J. H. Freed. *J. Chem. Phys.* **56** (1972), No. 2, 716.
- [106] J. S. Hwang, R. P. Mason, L. P. Hwang e J. H. Freed. *J. Phys. Chem.* **79** (1975), No. 5, 489.
- [107] O. Edlund, J. Sohma e K. Sogabe. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47** (1974) 3163.

**“ESTUDO POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA
ELETRÔNICA (RPE), RESSONÂNCIA MAGNÉTICA DUPLA
ELETRÔNICA E NUCLEAR (ENDOR) E TRIPLA (GENERAL
TRIPLA) DE RADICAIS CO_2 E CO^- EM HIDROXIAPATITAS,
CARBO-APATITAS E CARBONATOS DE CÁLCIO”**

Delson Ubiratan da Silva Schramm

Tese de Doutorado apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:



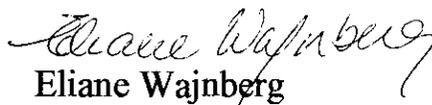
Alexandre Malta Rossi - Presidente



Otaciro Rangel Nascimento



Ronaldo Sergio de Biasi



Eliane Wajnberg



Ivan dos Santos Oliveira Junior

Rio de Janeiro, 16 de julho de 1998